

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

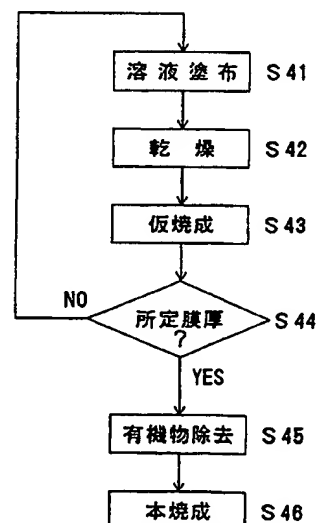
(51) 国際特許分類7 C01G 1/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/32516  (43) 国際公開日 2000年6月8日 (08.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06524 (22) 国際出願日 1999年11月22日 (22.11.99) (30) 優先権データ 特願平10/337323 1998年11月27日 (27.11.98) JP 特願平10/370807 1998年12月25日 (25.12.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ローム株式会社(ROHM CO., LTD.)(JP/JP) 〒615-8585 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 Kyoto, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中村 孝(NAKAMURA, Takashi)(JP/JP) 藤森敬和(FUJIMORI, Takakazu)(JP/JP) 〒615-8585 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株式会社内 Kyoto, (JP) (74) 代理人 亀井弘勝(KAMEI, Hirokatsu) 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公庫・住友生命ビル12F あい特許事務所内 Osaka, (JP)	(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: METHOD OF PRODUCING INORGANIC COMPOUND SOLID SUBSTANCE AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 無機化合物固体の形成方法およびそれを用いた半導体装置の製造方法

(57) Abstract

A method for producing an excellent inorganic compound solid substance (such as ferroelectric film) by heat treatment at a relatively low temperature by using an organic compound material containing a metallic element. To form a ferroelectric film, a solution of an organic compound material containing a metallic element is applied to a semiconductor substrate (S41), the substrate is dried (S42) and preliminarily baked (S43), the steps are repeated until the thickness of the film formed on the substrate reaches a predetermined value, organic substances are removed by, for example, a heat treatment (at about 550°C) in a low-pressure atmosphere (at about 50 Torr) (S45), the inorganic compound material obtained by the organic substance removal is baked at, for example, about 550°C to crystallize the organic compound material (S46).



S41 ... APPLICATION OF SOLUTION  
 S42 ... DRYING  
 S43 ... PRELIMINARY BAKING  
 S44 ... PREDETERMINED THICKNESS OF FILM?  
 S45 ... REMOVAL OF ORGANIC SUBSTANCE  
 S46 ... BAKING

金属元素を含む有機化合物材料を用いて、比較的低温の熱処理により良好な無機化合物固体（強誘電体膜など）を形成する方法。強誘電体膜の形成に際し、金属元素を含む有機化合物材料の溶液が半導体基板に塗布される（S 4 1）。これを乾燥し（S 4 2）、さらに仮焼成する（S 4 3）。この工程を所定膜厚となるまで繰り返した後、有機物除去処理を行う（S 4 5）。有機物除去処理は、たとえば、減圧雰囲気中（約 5 0 Torr）における加熱処理（約 5 5 0℃）により行われる。有機物除去処理により得られた無機化合物材料に対して本焼成を行う（S 4 6）。本焼成は、たとえば、約 5 5 0℃の温度で行われ、これにより、無機化合物材料が結晶化する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CR コスタ・リカ  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェッコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク

DM ドミニカ  
EE エストニア  
ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
GR ギリシャ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国

KZ カザフスタン  
LC セントルシア  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レソト  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MA モロッコ  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア  
共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
NZ ニュー・ジーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア

RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シエラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TZ タンザニア  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴェトナム  
YU ユーゴスラビア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明 細 書

## 無機化合物固体の形成方法およびそれを用いた半導体装置の製造方法

## 技術分野

- 5      この発明は、強誘電体メモリなどの半導体装置において用いられる強誘電体薄膜に代表される無機化合物固体を形成するための方法に関する。また、この発明は、強誘電体メモリなどの半導体装置の製造方法に関する。

## 背景技術

- 10      強誘電体メモリは、強誘電体膜を電荷保持用のキャパシタとして用いた不揮発性記憶装置であり、高速性、低消費電力、高集積性および耐書換え特性に優れている。強誘電体膜に電界をかけて分極を生じさせると、電界を除去した後もその分極が保持される。これにより、不揮発性記憶機能が実現される。

- 15      図16は、強誘電体メモリのセル構造を示す断面図である。半導体基板1の表面においてフィールド酸化膜2によって分離された素子形成領域には、不純物拡散層3、4が間隔を開けて形成されており、これらの不純物拡散層3、4の間の半導体基板1の表面には、ゲート絶縁膜5を介在させてゲート電極6が形成されている。このようにして、トランジスタTRが形成されている。

- 20      ゲート電極6は、第1層間絶縁膜7により被覆されており、この第1層間絶縁膜7上には、下部電極11および上部電極12により強誘電体膜10を挟持して形成したキャパシタ構造Cが設けられている。

- 25      上部電極12は、第2層間絶縁膜8により被覆されている。そして、この第2層間絶縁膜8上に形成された第1アルミニウム配線9は、コンタクト孔14、15を介して上部電極12および不純物拡散層4と接合されていて、上部電極12と不純物拡散層4とを電氣的に接続している。

このセル構造の強誘電体メモリにおいて、不純物拡散層3は、ビットラインを形成し、ゲート電極6はワードラインを形成し、下部電極11はプレートラインを形成する。そこで、ビットライン（不純物拡散層3）とプレートライン（下部電極11）との間に適当な書込み電圧を印加するとともに、ワードライン（ゲー

ト電極 6) に選択電圧を印加してトランジスタ TR を導通させると、強誘電体膜 10 に電界を印加できる。これにより、強誘電体膜 10 に、印加された電界の方向および強さに応じた分極を生じさせることができる。

読出し時には、ワードライン (ゲート電極 6) に適当な選択電圧を印加してトランジスタ TR を導通させるとともに、プレートライン (下部電極 11) に適当な読出し電圧を印加する。このとき、ビットライン (不純物拡散層 3) に現れる電位は、強誘電体膜 10 の分極の方向に応じて、2 つの異なる電位のうちのいずれかとなる。これに基づき、このセルが「1」の状態であるのか「0」の状態であるのかを調べることができる。

図 16 に示されているように、多層配線が必要な場合には、第 1 アルミニウム配線 9 は、さらに第 3 層間絶縁膜 16 で被覆される。そして、この第 3 層間絶縁膜 16 上にさらに第 2 アルミニウム配線 17 が形成され、この第 2 アルミニウム配線 17 は、コンタクト孔 18 を介して第 1 アルミニウム配線 9 に接続される。第 2 アルミニウム配線 17 は、さらに、保護膜 19 で覆われることになる。

強誘電体膜の材料には、PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 系のものと SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) 系のものに代表される複合酸化物強誘電体が一般に用いられている。これらの薄膜は、たとえば、ゾル・ゲル法により形成される。ゾル・ゲル法とは、液体 (ゾル) 状の原料を基板上にコーティングして、熱処理により焼成して所要の膜を得る方法である。PZT のゾル・ゲル法では、たとえば、出発原料として、金属元素を含む有機化合物である  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  の 2-メトキシエタノールを溶媒とした溶液などが用いられる。この有機化合物溶液をスピンコーティングにより基板上に塗布し、 $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  で乾燥させた後に、乾燥空気雰囲気中で  $400^\circ\text{C}$ 、30 分の仮焼成を行う。所定の膜厚になるまでこの工程を繰り返し、最後に、 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  で熱処理して、膜全体を結晶化させる。

ところが、このような高温での結晶化処理は、それ以前に形成されているトランジスタ TR の素子特性を劣化させるうえ、強誘電体膜 10 と上部および下部電極 11、12 との界面での各膜材料の相互拡散により、強誘電体膜 10 自体の特性の劣化をも生じさせる。そのために、必ずしも良好な特性の強誘電体メモリを

実現することができなかった。

上述のような高温の結晶化処理が必要な理由は、結晶化処理前の膜中に有機物が残留しているからである。約400℃の温度での仮焼成により、或る程度の有機物は除去できるが、膜中の有機物を十分に除去するためには、700℃を超える温度での熱処理が必要となる。しかし、このような高温では、膜材料の結晶化が始まるから、仮焼成の目的が失われるうえ、半導体基板1に形成されているトランジスタTRに与えるダメージも大きくなる。

したがって、従来では、低温の熱処理で良好に結晶化された強誘電体膜を形成する方法がなく、そのために、良好な特性の強誘電体メモリを提供することができなかった。

一方、PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 系のものとSBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) 系のものに代表される複合酸化物強誘電体は、いずれも酸化物であるがゆえに、還元雰囲気には弱い。そのため、たとえば、 $\text{SiH}_4$  を用いる層間絶縁膜形成プロセスや、P-N接合の安定化やコンタクトのオーミック性改善などのための $\text{H}_2$  シンターなどの工程を通すと、キャパシタ特性が劣化するおそれがある。

具体的には、図16のセル構造を作成する場合には、強誘電体膜10の形成後に、第2および第3層間絶縁膜8、16および保護膜19が形成されるから、強誘電体膜10が還元雰囲気中にさらされることは避けられない。

また、強誘電体は、圧電特性を併せ持つので、層間絶縁膜や保護膜などによる応力に非常に敏感で、特性の偏りが発生する場合がある。

したがって、強誘電体膜10は、当該強誘電体膜10の形成後の後工程において形成される上部電極12、第2および第3層間絶縁膜8、16、第1および第2アルミニウム配線9、17ならびに保護膜19からの応力を受けるので、必ずしも設計どおりのキャパシタ特性を有することができないおそれがある。

さらに、強誘電体膜10を形成した後の工程では、上部電極12や第1および第2アルミニウム配線9、17などをパターンニングするためのエッチング処理が不可避であるが、このエッチング処理により、強誘電体膜10がダメージを受ける。このことも、強誘電体膜10のキャパシタ特性の劣化の一因となっている。

上述のような強誘電体膜10の特性劣化は、酸素雰囲気中における550℃～

600℃の熱処理により、回復可能であることが知られている。

ところが、このような高温による熱処理は、トランジスタTRの特性劣化を引き起こすうえ、アルミニウム配線9、17の融解を引き起こす。そのため、とくに、アルミニウム配線9を形成した後には、400℃以上の熱処理を施すことが  
5 できない。

したがって、強誘電体メモリのキャパシタ膜として用いられる強誘電体膜10については、事実上、特性劣化を回復する手段がなく、そのために、必ずしも良好な特性の強誘電体膜を有する強誘電体メモリを実現することができなかった。

#### 10 発明の開示

この発明の第1の目的は、金属元素を含む有機化合物材料を用いて無機化合物固体を形成する際に、比較的低温での熱処理により良好な無機化合物固体を形成することができる方法を提供することである。

また、この発明の第2の目的は、比較的低温の熱処理で良好な機能性薄膜を半  
15 導体基板上に形成することができ、これにより良好な特性の半導体装置を実現できる半導体装置の製造方法を提供することである。

この発明の第3の目的は、機能性薄膜の特性劣化の回復を良好に行って、優れた特性の半導体装置を製造することができる半導体装置の製造方法を提供することである。

20 また、この発明のより具体的な目的は、機能性薄膜の特性劣化の回復を比較的低温の熱処理により実現できるようにして、機能性薄膜の特性劣化を良好に回復することができる半導体装置の製造方法を提供することである。

この発明のさらに具体的な目的は、機能性薄膜としての強誘電体膜の特性劣化を良好に回復することができる半導体装置の製造方法を提供することである。

25 本発明は、金属元素を含む有機化合物を焼成して、無機化合物固体を形成する方法であって、金属元素を含む有機化合物材料に熱以外の手段を用いた有機物除去処理を施して無機化合物材料とする有機物除去工程と、この有機物除去工程により得られる無機化合物材料を焼成して結晶化し、無機化合物固体を得る結晶化工程とを含む。

この方法によれば、熱以外の手段を用いることにより、結晶化の阻害要因となる有機物を十分に除去することができる。そして、そのうえで結晶化のための焼成が行われるので、比較的低温での焼成により無機化合物材料を結晶化して、その固体を得ることができる。これにより、無機化合物固体に隣接する他の固体との相互間における材料の拡散を防ぐことができ、また、無機化合物固体とともに一体化される他の固体部分があれば、そのような固体部分に対する熱影響を抑制できる。

つまり、上記結晶化工程は、無機化合物固体に隣接する他の固体との相互間における材料の拡散が生じる温度よりも低い温度で行われることが好ましい。同様に、上記結晶化工程は、無機化合物固体とともに一体化される他の固体部分に対する熱影響を防ぐことができるように定められた所定の温度以下の温度で行われることが好ましい。

上記有機物除去工程は、上記有機化合物材料を減圧雰囲気中に置く減圧工程を含むことが好ましい。これにより、有機化合物材料が減圧雰囲気中に置かれることにより、有機物の揮発が促進される。したがって、効率的に有機物を除去することができる。

また、上記減圧工程とともに、結晶化が起こらない温度での加熱処理が並行して行われることが好ましい。また、この場合の加熱処理は、有機化合物材料に隣接している他の固体との間における材料の拡散が生じる温度よりも低い温度で行われることが好ましい。同様に、有機化合物材料とともに処理を受ける他の固体部分に対する熱影響を防ぐことができるように定められた所定の温度以下の温度で行われることが好ましい。

上記結晶化工程は、上記減圧工程よりも後に行われることが好ましい。この場合、減圧工程によって有機化合物材料中の有機物を確実に除去した後に、結晶化工程が行われるので、無機化合物材料の結晶化を低温で良好に進行させることができる。

たとえば、上記減圧工程を含む有機物除去工程と、上記結晶化工程とは、別の処理装置によって行われてもよい。すなわち、たとえば、有機物除去工程は、処理室内を減圧したランプ加熱装置によって行い、結晶化工程は、加熱炉を用いて

行うようにしてもよい。

上記減圧工程および上記結晶化工程は、減圧雰囲気中で上記有機化合物材料を焼成することにより、同時進行的に行われてもよい。

すなわち、処理装置の処理室内を減圧し、この処理室内で有機化合物材料を加  
5 熱することにより、有機物除去処理および結晶化が行われる。この場合、材料中に有機物が残留している間は、その結晶化が阻害され、有機物が除去されて無機化合物材料となってから結晶化が始まる。したがって、比較的低温での焼成により、無機化合物固体が得られることになる。

この方法の利点は、2つの工程を連続的に行うことができ、また、1つの処理  
10 装置で行うことができるので、工程を簡単にすることができ、かつ、コストを低減できることである。

上記有機物除去工程は、上記有機化合物材料に、熱以外のエネルギーを与える工程を含むことが好ましい。

有機化合物材料に熱以外のエネルギーを与えることにより、この有機化合物材  
15 料中の有機物を除去することができる。したがって、有機化合物材料を高温に加熱しなくとも有機物の除去を良好に行えるので、無機化合物固体と隣接することになる他の固体との間における材料の相互拡散を防止でき、また、当該無機化合物固体と一体化されるべき他の固体部分に対する熱の影響を防止できる。

むろん、材料の相互拡散や他の固体部分への熱影響が少ない範囲で熱エネルギー  
20 を有機化合物材料に与え、熱以外のエネルギーと併用してもよい。

上記熱以外のエネルギーを与える工程は、上記有機化合物材料に電磁波を供給する電磁波供給工程を含んでいてもよい。

上記電磁波としては、紫外線やマイクロ波を例示することができる。

なお、電磁波以外にも、たとえばプラズマなどの活性粒子により有機化合物材  
25 料にエネルギーを与えることによっても、有機物除去処理を行うことができる。

また、上記熱以外のエネルギーを与える工程は、上記有機化合物材料を活性化酸素粒子により処理する工程を含んでいてもよい。

上記活性化酸素粒子としては、オゾン ( $O_3$ )、酸素ラジカル、酸素イオン ( $O^{++}$ ,  $O^+$ ) を例示することができる。



有機化合物材料を活性化酸素粒子に触れさせると、材料中の有機物にエネルギーを与えることができ、これにより、有機物除去処理が達成される。

なお、この処理の際、有機化合物材料に対する熱処理を併用すると、さらに効果的である。この場合の熱処理は、有機化合物材料の結晶化が起こらない温度で行われることが好ましい。また、隣接する他の固体との間における材料の相互拡散が生じることのない温度で行われることが好ましい。さらには、当該無機化合物固体が別の固体部分と一体化される場合には、その固体部分に与えられる熱影響を最小限とすることができる温度で行われることが好ましい。

上記無機化合物固体は、強誘電体であってもよい。この場合、低温の熱処理で、  
10 強誘電体の固体を形成することができる。

強誘電体としては、たとえば、 $PZT$  ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) および  $SBT$  ( $SrBi_2Ta_2O_9$ ) に代表される複合酸化物を例示することができる。

この発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に、上述の方法により無機化合物固体からなる機能性薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

15 上記機能性薄膜は、キャパシタ膜であってもよく、このキャパシタ膜は強誘電体からなるものであってもよい。

この発明によれば、比較的低温のプロセスで、機能性薄膜を形成することができるので、膜間における材料の相互拡散や半導体基板に形成された機能素子に対する熱影響を防止することができるから、良好な特性の半導体装置を実現できる。

20 すなわち、上記機能性薄膜の形成工程は、膜界面での材料の拡散が生じることがなく、また、機能素子が半導体基板に形成される場合には、その機能素子の特性を劣化させることのない温度で行われることが好ましい。

上記方法は、上記機能性薄膜を形成する工程よりも前に、上記半導体基板に機能素子を形成するための素子形成工程を含むことが好ましい。

25 この発明では、機能性薄膜の形成を低温の熱処理で実現できるので、この機能性薄膜よりも前に形成される機能素子の特性が劣化することがない。

上記結晶化工程は、上記機能素子の特性を劣化させることのないように定められた所定温度以下の温度で行われることが好ましい。

これにより、機能素子の特性の劣化を確実に防止できるから、良好な特性の半

導体装置が実現される。

なお、機能素子としては、電界効果トランジスタなどのトランジスタ、キャパシタおよび抵抗器などを例示できる。

- 上記結晶化工程は、上記機能性薄膜とこの機能性薄膜に隣接する固体との間で  
5 材料の相互拡散が生じる温度よりも低い所定の温度で行われることが好ましい。

これにより、機能性薄膜とこれに隣接する固体（他の薄膜など）との間の材料の相互拡散を確実に防止できるから、良好な特性の半導体装置が実現される。

上記機能性薄膜が強誘電体薄膜である場合、上記強誘電体薄膜を電荷保持膜として用いた強誘電体記憶装置を構成できる。

- 10 この発明によれば、比較的低温の熱処理で良好に結晶化された強誘電体薄膜を電荷保持膜として用いることができるので、良好な強誘電体記憶装置を実現できる。とくに、強誘電体の分極保持特性を利用して、書き込み可能な不揮発性記憶装置を実現した場合に、反転分極特性、書き込み可能回数および低電圧駆動などの点で、著しい改善が実現される。

- 15 この発明は、別の局面において、半導体基板上に機能性薄膜を形成する工程と、この機能性薄膜が形成された後の工程の影響による上記機能性薄膜の特性劣化を回復するための回復工程とを含む半導体装置の製造方法に係り、上記回復工程が、熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程と、熱エネルギーを上記機能性薄膜に与える熱処理工程とを含むことを特徴としている。

- 20 上記回復工程における熱以外のエネルギーを機能性薄膜に与える処理工程と熱処理工程とは、いずれか一方を先に行い、他方を後に行ってもよいが、両工程を同時に行うことが好ましい。

- 本発明によれば、熱以外のエネルギーと熱エネルギーとを併用して、機能性薄膜の特性劣化の回復が図られる。そのため、回復工程において半導体基板に与えられる熱エネルギーは比較的少なくてよい。これにより、機能性薄膜以外の部分  
25 に対する熱の影響が少なくなる。その一方で、機能性薄膜には、熱以外のエネルギーと熱エネルギーとの併用により、十分なエネルギーを供給することができる。これにより、回復工程を経た機能性薄膜は、良好な特性を有することができる。つまり、機能性薄膜の特性劣化を、比較的低温の熱処理により良好に回復できる。

上記機能性薄膜は、複合酸化物薄膜であつてもよい。複合酸化物膜を構成する複合酸化物としては、P Z T ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) および S B T ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) を例示することができる。

5 複合酸化物膜は、絶縁膜形成プロセスや $\text{H}_2$  シンターなどの工程において還元雰囲気さらされると、特性（とくにキャパシタ特性）が劣化する。そのため、上述の回復工程による機能回復が必要とされる場合が多い。

上記回復工程は、上記機能性薄膜が形成された半導体基板の表面に酸化性ガスを導入する酸素導入工程をさらに含んでもよい。

10 酸化性ガスは、酸素を含むガスであり、酸素ガス ( $\text{O}_2$ )、オゾン ( $\text{O}_3$ )、 $\text{NO}_x$  などを例示できる。

この酸素導入工程は、非熱処理工程（熱以外のエネルギーを機能性薄膜に与える処理工程）および／または熱処理工程と同時に行われることが好ましい。

15 この発明によれば、機能性薄膜の特性を回復させる回復工程において、半導体基板を酸素ガス雰囲気中に置くことができる。これにより、還元雰囲気さらされて特性が劣化した機能性薄膜の酸化を促進できるから、その特性を良好に回復できる。したがって、酸素導入工程は、機能性薄膜が複合酸化物からなる場合にとくに効果がある。

20 上記熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程は、酸素活性化粒子雰囲気中に上記機能性薄膜が形成された半導体基板を置く酸素活性化粒子処理工程を含んでもよい。

上記酸素活性化粒子としては、オゾン、酸素ラジカルおよびプラズマを例示することができる。

25 酸素活性化粒子雰囲気中に半導体基板を置くことにより、機能性薄膜にエネルギーを与え、この機能性薄膜の特性劣化を回復することができる。とくに、機能性薄膜が複合酸化物からなっている場合には、雰囲気中の酸素が活性化されることにより、そのダメージを回復できる。

この場合に、半導体基板付近に酸素ガスなどの酸化性ガスが導入されることがさらに好ましく、これにより、さらに効果的に機能性薄膜の特性を回復させることができる。

上記熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程は、上記機能性薄膜に電磁波を供給する電磁波供給工程を含んでいてもよい。機能性薄膜に電磁波を供給することにより、熱以外のエネルギーを供給して、機能性薄膜の特性を回復させることができる。

- 5      上記電磁波としては、紫外線およびマイクロ波を例示することができる。

上記機能性薄膜は、強誘電体膜であってもよい。この場合、強誘電体膜の形成後の種々の工程によって、強誘電体膜のキャパシタ特性や分極特性が劣化した場合に、この特性劣化を良好に回復することができる。

- 10     上記半導体装置は、上記強誘電体膜を電荷保持膜として用いた強誘電体記憶装置であってもよい。この場合、回復工程によって、強誘電体膜のキャパシタ特性および分極特性を良好に回復することができるので、優れた特性の記憶装置（メモリ）を実現できる。

上記方法は、上記回復工程よりも前に、上記半導体基板上に配線を形成するための配線形成工程を含んでいてもよい。

- 15     特性が劣化した機能性薄膜の機能回復のための回復工程では、熱エネルギーと熱以外のエネルギーとが併用されるので、比較的低温でその特性を回復することができる。これにより、配線にダメージを与えることなく、機能性薄膜の特性を回復できるから、良好な特性の半導体装置を実現することができる。

- 20     すなわち、上記熱処理工程を、上記半導体基板の温度が、上記配線が劣化しないように定められた所定温度を超えないように行うようにすれば、配線にダメージを与えることがない。

たとえば、上記配線がアルミニウムで形成される場合には、上記所定温度は、400℃程度以下とされることが好ましい。

- 25     上記方法は、上記回復工程よりも前に、上記半導体基板に機能素子を形成するための素子形成工程を含んでいてもよい。

上記機能素子としては、電界効果トランジスタなどのトランジスタや、キャパシタ、抵抗器などを例示することができる。

この発明では、比較的低温で機能性薄膜の特性を回復できるので、回復工程よりも前に形成された機能素子にダメージを与えることがない。これにより、良好

な特性の半導体装置を実現できる。

すなわち、上記熱処理工程を、上記半導体基板の温度が、上記機能素子が劣化しないように定められた所定温度を超えないように行うようにすれば、機能素子の特性が劣化することがない。

- 5      たとえば、半導体基板に形成されたトランジスタなどの機能素子を保護するためには、上記所定温度は、400℃程度以下とされることが好ましい。

本発明における上述の、またはさらに他の目的、特徴および効果は、添付図面を参照して次に述べる実施例の説明により明らかにされる。

10    図面の簡単な説明

図1は、強誘電体メモリを製造するための製造工程を表す流れ図である。

図2は、強誘電体膜の形成工程を詳しく説明した流れ図である。

図3は、第1および第2の実施形態において用いられる熱処理装置の構成例を示す図解図である。

- 15    図4は、第1の実施形態における本焼成工程で用いられる熱処理装置の構成例を示す図解図である。

図5は、本焼成時の温度を種々に異ならせた場合の強誘電体膜の分極飽和特性の測定結果を示す特性図である。

- 20    図6は、有機物除去処理を行わずに本焼成を行う従来の方法により作製された強誘電体膜の分極飽和特性の測定結果を示す特性図である。

図7は、種々の強度の反転電界を印加した場合の分極の変化を示す特性図である。

図8は、有機物除去処理を行わない従来の技術の方法により作製された強誘電体膜における種々の強度の印加電界に対する分極の変化を表す特性図である。

- 25    図9は、強誘電体膜の膜疲労特性を示す図である。

図10は、強誘電体膜のデータ保持特性を表す図である。

図11は、回復工程を実施するための処理装置の構成を示す図解図である。

図12は、紫外線ランプおよびオゾン吐出口の配置を示す簡略化した底面図である。

図13は、強誘電体膜のスイッチング電荷量（残留分極）の測定値例を示すグラフである。

図14は、この発明の第3の実施形態において有機物除去処理のために用いられる処理装置の構成例を示す図解図である。

5 図15は、図14の装置の紫外線ランプ等の底面図である。

図16は、強誘電体メモリのセル構造を示す断面図である。

#### 発明の実施の形態

図1は、図16に示されたセル構造を有する強誘電体メモリを製造するための製造工程を表す流れ図である。この図1と上述の図16とを参照して、この発明の一実施形態について説明する。

まず、半導体基板1上にフィールド酸化膜2が形成され、さらに、不純物拡散層3、4、ゲート絶縁膜5およびゲート電極6が形成されて、機能素子としてのトランジスタTRが形成される（ステップS1）。続いて、第1層間絶縁膜7が形成されてゲート電極6が被覆される（ステップS2）。

その後、キャパシタ構造Cを形成するために、たとえば $\text{IrO}_2$ からなる下部電極11が、トランジスタTRのほぼ上方の位置において、第1層間絶縁膜7上に形成される（ステップS3）。この第1層間絶縁膜7上に強誘電体膜10が積層され（ステップS4）。これらは、同じパターンにパターニングされる。

20 強誘電体膜10の形成後には、上部電極12が強誘電体膜10上に形成されてエッチングによりパターニングされる（ステップS5）。

その後、たとえば、 $\text{SiH}_4$ などを原料ガスとして用いたCVD法などにより、シリコン酸化物等の絶縁物からなる第2層間絶縁膜8が基板全面に形成される（ステップS6）。そして、エッチングによりコンタクト孔14、15が、第1および第2層間絶縁膜7、8に開口されて、上部電極12および不純物拡散層4が露出させられる。

25 次いで、たとえば、スパッタ法により、第2層間絶縁膜8上にアルミニウムが堆積させられ、これをエッチングによりパターニングして第1アルミニウム配線9が形成される（ステップS7）。

次いで、たとえば、 $\text{SiH}_4$ などを原料ガスとして用いたCVD法などにより、シリコン酸化物等の絶縁物からなる第3層間絶縁膜16が基板全面に形成される(ステップS8)。そして、この第3層間絶縁膜16には、エッチングにより、第1アルミニウム配線9に達するコンタクト孔18が開口される。

- 5      これに引き続き、たとえば、スパッタ法により、第3層間絶縁膜16上にアルミニウムが堆積させられ、これをエッチングによりパターニングしてアルミニウム配線17が形成される(ステップS9)。

次いで、基板全面に保護膜19が形成される(ステップS10)。保護膜19は、たとえば、シリコン酸化物からなり、この場合には、 $\text{SiH}_4$ などを原料ガスとして用いたCVD法などにより形成することができる。

このようにしてセル構造が完成すると、次に、強誘電体膜10の特性劣化を回復するための回復工程が実行される(ステップS20)。強誘電体膜10を形成した後の後工程の影響による強誘電体膜10の特性劣化については、既に詳細に説明したので、再度の言及は省く。

- 15      図2は、強誘電体膜10の形成工程(ステップS4)を詳しく説明した流れ図である。強誘電体膜10の形成は、たとえば、ゾル・ゲル法により行われる。ゾル・ゲル法とは、液体(ゾル)状の原料を基板上にコーティングして、熱処理により焼成して所要の膜を得る方法である。

PZTのゾル・ゲル法では、たとえば、出発原料として、金属元素を含む有機化合物材料である $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ の2-メトキシエタノールを溶媒とした溶液などが用いられる。この溶液をスピコーティングにより基板上に塗布し(ステップS41)、 $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ で乾燥(ステップS42)させた後に、乾燥空気雰囲気中で $400^\circ\text{C}$ (結晶化が起こらない温度)、30分の仮焼成を行う(ステップS43)。所定の膜厚になるまでこの工程を繰り返した後(ステップS44)、膜中の有機物を除去するための有機物除去処理を行う(ステップS45)。そして、最後に、本焼成(ステップS46)を行って、膜全体を結晶化させる。

有機物除去処理(ステップS45)は、たとえば、約50Torrの減圧雰囲気中におけるラピッド・サーマル・アニール(Rapid Thermal Anneal)により、

約 550℃（有機化合物材料の結晶化が起こらない温度）の熱処理を行うことにより、実行される。すなわち、減圧雰囲気中での熱処理により、膜中の有機物が揮発して膜外に除去され、これにより、有機物除去処理が達成される。

5 結晶化を阻害する有機物成分が除去された膜（無機化合物材料の膜）の本焼成（ステップ S46）は、比較的低温の熱処理で達成され、たとえば、約 550℃での熱処理により、良好に結晶化された強誘電体膜 10 を得ることができる。約 550℃の温度での熱処理では、トランジスタ TR の素子特性の劣化が引き起こされるおそれがなく、また、強誘電体膜 10 とこれに隣接する各膜（下部電極 11 および上部電極 12 など）との間の材料の相互拡散が生じることがない。

10 図 3 は、有機物除去処理（ステップ S45）において用いられる熱処理装置（RTA：Rapid Thermal Anneal）の構成例を示す図解図である。この熱処理装置は、処理室 31 内に、ウエハホルダ 32 を備えている。ウエハホルダ 32 は、ほぼ水平なウエハ保持面 32a を上面に有しており、このウエハ保持面 32a に半導体基板 1 を構成するウエハ W（図 2 のステップ S44 までの工程を経たもの）を保持できるようになっている。ウエハホルダ 32 は、鉛直方向に沿って配置された回転軸 33 の上端に取り付けられた板状体からなり、回転軸 33 を回転駆動機構 34 によって回転させることにより、ウエハ W を保持した状態で鉛直な回転軸線まわりに回転するようになっている。

20 処理室 31 内には、さらに、ウエハホルダ 32 のウエハ保持面 32a に対向する位置に、直径の異なる複数の円環状赤外線ランプ 35、36、37 が、ほぼ同心に配置されている。これらの赤外線ランプ 35、36、37 は、ランプ駆動源 38 からの電力を得て、ウエハ W に向けて赤外線を発生し、これにより、ウエハ W を加熱する加熱手段を構成している。

25 処理室 31 には、排気口 40 が形成されている。この排気口 40 は、減圧管 41 を介して、真空ポンプなどからなる減圧機構 42 に接続されている。

このような構成により、有機物除去処理に際しては、ウエハホルダ 32 にウエハ W を保持し、このウエハホルダ 32 を回転駆動機構 34 によって回転駆動させている状態で減圧機構 42 が駆動され、処理室 31 内が、たとえば、50 Torr 程度に減圧される。そして、さらに、ランプ駆動源 38 により、赤外線ランプ 3



5, 36, 37に電力が供給され、ウエハWが加熱される。これにより、ウエハWは、たとえば、約550℃まで急速に昇温させられ、1秒～数分の期間にわたってその温度に保持される。その後は、ランプ駆動源38から赤外線ランプ35, 36, 37への電力供給を停止して、加熱を停止する。このような減圧雰囲気中  
5 での熱処理により、強誘電体膜を構成すべき有機化合物材料中の有機物が吸い出され、無機化合物材料の膜とされる。

図4は、本焼成工程（ステップS46）において用いられる熱処理装置の構成例を示す図解図である。この熱処理装置は、石英製の炉50と、炉50内を加熱するためのヒータ51と、ヒータ51に電力を供給するヒータ駆動部52と、複  
10 数枚のウエハWを一括して炉50内で保持するウエハホルダ53とを備えている。この構成により、有機物除去処理が施された後のウエハWを炉50内に入れ、ヒータ51に通電してウエハWが加熱される。このときの加熱では、ウエハWの温度は、約550℃とされ、約30分間にわたる加熱が行われる。

有機物除去処理（ステップS45）の結果、結晶化の阻害要因が取り除かれて  
15 いるため、比較的低温での炉内加熱によって、強誘電体膜を結晶化させることができる。

図5は、本焼成時の温度を550℃、650℃、675℃、725℃とした各場合の強誘電体膜10の分極飽和特性の測定結果を示す特性図である。この特性図から、いずれの温度でも強誘電体膜10の分極飽和特性に大きな差異がなく、  
20 低温（約550℃）での焼成により、良好な分極を生じさせ得ることが理解される。

図6は、有機物除去処理を行わずに本焼成を行う従来の方法により作製された強誘電体膜の分極飽和特性の測定結果を示す特性図である。この図6には、本焼成時の温度を675℃、700℃、725℃とした各場合の測定結果が示されて  
25 いる。この図6から、分極特性が焼成時の温度に大きく依存し、700℃以上の高温の熱処理を行わなければ所望の分極特性を実現できないことが理解される。

図7には、有機物除去処理を約50 Torrの減圧下において約550℃の温度で行い、その後に、約550℃の炉内加熱によって、強誘電体膜を結晶化した場合の分極飽和特性が示されており、種々の強度の反転電界を印加した場合の分極

の変化が表されている。各曲線に対応した印加電圧の値が併記されている。

また、図 8 には、有機物除去処理を行わずに約 760 Torr (常圧)、約 650°C で本焼成を行って作製された従来技術による強誘電体膜の同様な分極飽和特性が表されている。各曲線に対応した印加電圧の値が併記されている。

- 5 図 7 と図 8 との比較から、本実施形態の方法により作製された強誘電体膜は、本焼成温度が比較的低いにも拘わらず、良好な分極特性を示すことが理解される。そして、この実施形態の方法により作製された強誘電体膜は、弱い電界の印加により、大きな分極を生じさせ得ることが理解される。したがって、この強誘電体膜を用いた強誘電体メモリでは、低電圧駆動により、良好な書込み/消去を行う
- 10 ことができる。

- 図 9 は、強誘電体膜の膜疲労特性を示す図である。この有機物除去処理を行わずに約 760 Torr (常圧)、約 650°C で本焼成を行って作製された従来技術による強誘電体膜の同様な分極飽和特性が表されている。有機物除去処理を行わずに約 760 Torr (常圧)、約 650°C で本焼成を行って作製された従来技術による強誘電体膜の同様な分極飽和特性が表されている。図 9 には、分極反転電圧を繰り返して印加した場合の分極反転サイクル数に対するスイッチング電荷量の変化が表されている。上記の実施形態に対応する強誘電体膜の膜疲労特性がシンボル「○」で表されており、有機物除去処理を行わずに約 650°C、約 760 Torr (常圧) で焼成した従来技術による強誘電体膜の膜疲労特性が、シンボル「◆」
- 15
- 20 で表されている。

図 9 から、この実施形態により作製された強誘電体膜は、膜疲労特性においても、従来の方法で作製された強誘電体膜よりもはるかに優れていることが理解される。これにより、従来に比較して書換え可能回数が格段に向上された強誘電体メモリを実現することができる。

- 25 図 10 は、強誘電体膜のデータ保持特性を表しており、 $10^8$  回の分極反転サイクルを経た後の状態で反転電界を強誘電体膜に印加したときに、この強誘電体膜に表れる電荷量の測定値と、その後、一方向に電界をかけた状態で約 150°C の温度で加速試験を行い、10 時間後に同様の測定を行った場合の測定値とが示されている。図 9 の場合と同様に、上記の実施形態により作製された強誘電体膜

に対する測定結果は、シンボル「○」で表されており、従来の方法により作製された強誘電体膜に対する測定結果が、シンボル「◆」で表されている。

この図10から、上記の実施形態により作製された強誘電体膜は、従来の方法で作製された強誘電体膜に比較して、分極状態をはるかに長時間にわたって保持  
5 でき、したがって、データ保持特性の良い強誘電体メモリを実現できることが理解される。

このように、減圧下での加熱処理によって、有機化合物材料中の有機物を十分に除去できる。そして、そのうえで、本焼成工程を行って強誘電体膜10を結晶  
10 化するようにしたことにより、本焼成工程での温度が比較的低くても、良好に結晶化された強誘電体膜10を得ることができる。そのため、トランジスタTRの特性劣化や、強誘電体膜10とこれに接する他の膜との間における材料の相互拡散に起因する特性劣化が生じることがなく、これによって、種々の特性を向上  
15 することができる。その結果、従来に比較して、格段に優れた特性の強誘電体メモリを実現することができる。

図11は、上記回復工程を実行するための処理装置の構成例を示す図解図である。この処理装置は、処理室131内に、ウエハホルダ132を備えている。ウエハホルダ132は、ほぼ水平なウエハ保持面132aを上面に有しており、このウエハ保持面132aに半導体基板1を構成するウエハW（図1のステップS1ないしS10の工程を経たもの）を保持できるようになっている。ウエハホル  
20 ダ132は、鉛直方向に沿って配置された回転軸133の上端に取り付けられた板状体からなり、回転軸133を回転駆動機構134によって回転させることにより、ウエハWを保持した状態で鉛直な回転軸線まわりに回転するようになっている。

ウエハホルダ132には、ヒータ145が内蔵されている。このヒータ145  
25 は、ヒータ駆動源146からの電力を得て発熱し、ウエハ保持面132aに保持されたウエハWを加熱する熱処理手段を構成している。

処理室131内には、さらに、ウエハホルダ132のウエハ保持面132aに対向する位置に、直径の異なる複数の円環状紫外線ランプ135、136、137が、ほぼ同心に配置されている。これらの紫外線ランプ135、136、13

7は、ランプ駆動源138からの電力を得て、ウエハWに向けて紫外線を発生する紫外線処理手段（非熱処理手段、熱エネルギー以外のエネルギーによる処理手段）を構成している。

図12は、紫外線ランプ135、136、137の底面図である。紫外線ランプ135、136、137の配置位置を回避した位置には、複数のオゾン吐出口139が、ウエハ保持面132aに保持されたウエハWに対向するように配置されている。オゾン吐出口139には、オゾナイザ140（図11参照）が発生するオゾンが、オゾン供給管141を介して供給されるようになっている。すなわち、オゾン吐出口139、オゾナイザ140およびオゾン供給管141は、酸素  
10 活性化粒子処理手段の一種としてのオゾン処理手段を構成している。

さらに、処理室131内において、ウエハホルダ132の側方の位置には、ウエハWの表面に酸素ガスを供給するための酸素吐出口142が配置されている。この酸素吐出口142には、酸素供給源143からの酸素が、酸素ガス供給管144を介して供給されるようになっている。

上記の構成により、回復工程においては、ウエハWがウエハホルダ132のウエハ保持面132aに保持され、この状態で、ヒータ駆動源146によってヒータ145が通電される（熱処理工程）とともに、ランプ駆動源138によって紫外線ランプ135、136、137が通電される（電磁波供給工程、熱以外のエネルギーによる処理工程）。これにより、ウエハWには熱エネルギーが供給されて熱処理が施されるとともに、紫外線のエネルギーが供給されて非熱処理（非熱  
20 エネルギー処理：熱以外のエネルギーを用いた処理）が同時に施される。

回復工程では、さらに、オゾナイザ140からオゾン供給管141を介して、オゾン吐出口139より、ウエハWの表面にオゾンが供給され（酸素活性化粒子処理工程）、かつ、酸素ガス供給源143からは、酸素ガス供給管144を介して酸化性ガスとしての酸素ガスが供給される（酸素導入工程）。これにより、ウエハWにはオゾンからのエネルギー供給による非熱処理が併せて施される。また、ウエハWは、酸素雰囲気中に置かれるから、酸化反応を良好に進行させることができる。

ウエハWの処理中は、終始、回転駆動機構134が付勢され、ウエハWを保持

した状態のウエハホルダ 1 3 2 が回転させられる。これにより、ウエハ W の各部に対して、紫外線ランプ 1 3 5, 1 3 6, 1 3 7 からの紫外線を均一に照射でき、かつ、オゾンおよび酸素ガスを均一に供給できる。

ヒータ駆動源 1 4 6 からのヒータ 1 4 5 への通電は、ウエハ W の温度が、アルミニウム配線 9, 1 7 (図 1 6 参照) の融解が生じない 4 0 0 °C 程度となるように制御される。この比較的低温の熱処理のみでは、図 1 のステップ S 5 ~ S 1 0 の各工程において生じた強誘電体膜 1 0 の特性劣化を回復するのに十分ではないが、この実施形態では、紫外線の照射およびオゾンの供給によって不足のエネルギーを補うことができ、これにより、強誘電体膜 1 0 の特性を良好に回復させることができる。

図 1 3 は、強誘電体膜 1 0 のスイッチング電荷量 (残留分極) の測定値例を示すグラフである。図 1 6 に示されたセル構造を有する強誘電体メモリにおいて、第 1 アルミニウム配線 9 が形成された後の状態 (その後の第 3 層間絶縁膜 1 6 等の形成工程を行う前の状態)、第 2 アルミニウム配線 1 7 および保護膜 1 9 を形成した後の状態 (回復工程を行う前の状態)、ならびに上記回復工程 (UV アニール) を行った後の状態について、それぞれ、スイッチング電荷量が測定されている。

この図 1 3 のグラフから理解されたとおり、第 1 アルミニウム配線 9 が形成された後の工程によって、強誘電体膜 1 0 の重要な特性であるスイッチング電荷量が劣化するが、この特性劣化は、上記回復工程によって、ほぼ 9 0 パーセントまで回復される。

このように、この実施形態によれば、強誘電体膜 1 0 の特性劣化を回復するための回復工程において、熱以外のエネルギー、すなわち、紫外線エネルギーおよび酸素活性化粒子としてのオゾンをウエハ W に与えることにより、少ない熱エネルギーで強誘電体膜 1 0 の機能回復を実現している。これにより、第 1 および第 2 アルミニウム配線 9, 1 7 の融解を生じさせることのない低温の処理で、強誘電体膜 1 0 の機能を良好に回復することができるので、良好なキャパシタ特性および分極特性を有する強誘電体膜 1 0 を有する強誘電体メモリが実現される。しかも、低温度の処理で強誘電体膜 1 0 の機能回復を行えるため、半導体基板 1 内

に形成された不純物拡散層 3, 4 に対するダメージが少なく、これによっても、強誘電体メモリの特性の向上が図られる。

次に、上述の図 3 を再び参照して、この発明の第 2 の実施形態の方法を説明する。

- 5      この第 2 の実施形態では、有機物除去工程と、本焼成工程とが同時進行的に実行される。すなわち、図 3 に示す熱処理装置により、ウエハ W をウエハホルダ 3 2 に保持させ、回転駆動機構 3 4 によりウエハホルダ 3 2 を回転させる。同時に、ランプ駆動源 3 8 から赤外線ランプ 3 5, 3 6, 3 7 に電力を供給してウエハ W のランプ加熱を行う。そして、減圧機構 4 2 を作動させ、処理室 3 1 内を、たと  
10      えば、約 5 0 Torr まで減圧する。

赤外線ランプ 3 5, 3 6, 3 7 による加熱は、ウエハ W 上の強誘電体膜 1 0 を結晶化させるのに十分な温度（たとえば、約 5 5 0 °C）および時間（たとえば、約 3 0 分）で行われる。

- 15      加熱開始初期の期間には、強誘電体膜 1 0 の材料中に有機物が残留しているため、膜の結晶化が阻害される。この有機物が、減圧された処理室 3 1 中で揮発して除去されると、膜の結晶化が始まり、必要な時間だけ加熱を継続することによって、全体が結晶化された強誘電体膜 1 0 が得られる。

- 20      このように、この実施形態は、有機物除去工程と本焼成工程とを同時進行的に（または連続的に）1 つの処理装置によって行う点に特徴を有しており、これにより、工程数を削減できるうえ、生産コストも削減できる。

- 25      図 1 4 は、この発明の第 3 の実施形態において有機物除去処理のために用いられる処理装置の構成例を示す図解図である。この処理装置は、処理室 6 1 内に、ウエハホルダ 6 2 を備えている。ウエハホルダ 6 2 は、ほぼ水平なウエハ保持面 6 2 a を上面に有しており、このウエハ保持面 6 2 a に半導体基板 1 を構成するウエハ W（図 2 のステップ S 4 4 までの工程を経たもの）を保持できるようになっている。ウエハホルダ 6 2 は、鉛直方向に沿って配置された回転軸 6 3 の上端に取り付けられた板状体からなり、回転軸 6 3 を回転駆動機構 6 4 によって回転させることにより、ウエハ W を保持した状態で鉛直な回転軸線まわりに回転するようになっている。

ウエハホルダ 6 2 には、ヒータ 7 5 が内蔵されている。このヒータ 7 5 は、ヒータ駆動源 7 6 からの電力を得て発熱し、ウエハ保持面 6 2 a に保持されたウエハ W を加熱する熱処理手段を構成している。

5 処理室 6 1 内には、さらに、ウエハホルダ 6 2 のウエハ保持面 6 2 a に対向する位置に、直径の異なる複数の円環状紫外線ランプ 6 5, 6 6, 6 7 が、ほぼ同心に配置されている。これらの紫外線ランプ 6 5, 6 6, 6 7 は、ランプ駆動源 6 8 からの電力を得て、ウエハ W に向けて紫外線を発生する紫外線処理手段を構成している。

図 1 5 は、紫外線ランプ 6 5, 6 6, 6 7 の底面図である。紫外線ランプ 6 5, 6 6, 6 7 の配置位置を回避した位置には、複数のオゾン吐出口 6 9 が、ウエハ保持面 6 2 a に保持されたウエハ W に対向するように配置されている。オゾン吐出口 6 9 には、オゾナイザ 7 0 (図 1 4 参照) が発生するオゾンが、オゾン供給管 7 1 を介して供給されるようになっている。すなわち、オゾン吐出口 6 9、オゾナイザ 7 0 およびオゾン供給管 7 1 は、活性酸素粒子処理手段の一種としての  
15 オゾン処理手段を構成している。

上記の構成により、有機物除去工程 (図 2 のステップ S 4 5) においては、ウエハ W がウエハホルダ 6 2 のウエハ保持面 6 2 a に保持され、この状態で、ヒータ駆動源 7 6 によってヒータ 7 5 が通電される (熱処理工程) とともに、ランプ駆動源 6 8 によって紫外線ランプ 6 5, 6 6, 6 7 が通電される (電磁波供給工程、熱以外のエネルギーを与える工程)。これにより、ウエハ W には熱エネルギーが供給されて熱処理が施されるとともに、紫外線のエネルギーが供給されて非熱エネルギー処理が同時に施される。これにより、有機化合物材料中の有機物が除去される。

有機物除去工程 (ステップ S 4 5) では、さらに、オゾナイザ 7 0 からオゾン供給管 7 1 を介して、オゾン吐出口 6 9 より、ウエハ W の表面にオゾンが供給される (活性酸素粒子処理工程)。これにより、ウエハ W にはオゾンからのエネルギー供給による非熱エネルギー処理が併せて施される。これにより、さらに効果的に、有機化合物材料中の有機物を除去できる。

ウエハ W の処理中は、終始、回転駆動機構 6 4 が付勢され、ウエハ W を保持し

た状態のウエハホルダ 6 2 が回転させられる。これにより、ウエハ W の各部に対して、紫外線ランプ 6 5, 6 6, 6 7 からの紫外線を均一に照射でき、かつ、オゾンおよび酸素ガスを均一に供給できる。

ヒータ駆動源 7 6 からのヒータ 7 5 への通電は、ウエハ W の温度が、トランジスタ TR の素子特性の劣化や、強誘電体膜 1 0 とこれに隣接する各膜との間の材料の相互拡散が起こることのない温度に設定される。

なお、この実施形態において、処理室 6 1 内を減圧機構により減圧するようにすれば、さらに効果的に有機物を除去できる。

有機物除去工程の後には、図 4 に示された構成の熱処理装置による炉内加熱により、本焼成工程（図 2 のステップ S 4 6）が行われる。

以上のようにこの実施形態によれば、紫外線エネルギーおよび活性酸素粒子としてのオゾンを有機化合物材料に与えることにより、有機物除去処理が達成される。これにより、トランジスタ TR などに対する熱ストレスを少なくすることができるので、強誘電体メモリの特性向上に寄与することができる。

以上、この発明の 3 つの実施形態について説明したが、この発明は、他の形態でも実施することが可能である。たとえば、上述の第 3 の実施形態では、有機物除去工程において、ウエハ W の加熱とともに、紫外線の照射およびオゾンの供給の両方を行うようにしているが、ウエハ W の加熱、紫外線の照射およびオゾンの供給とは、いずれか 1 つのみまたは任意の組合せの 2 つのみが行われてもよい。

また、上述の実施形態では、強誘電体膜 1 0 の形成が、有機物除去処理および低温の本焼成の各工程を組み込んだゾル・ゲル法により行われる例について説明したが、上述の回復工程は、有機物除去処理を行わずに高温（600℃～725℃、とくに700℃以上）の本焼成工程を行う従前のゾル・ゲル法により形成された強誘電体膜に対しても適用できる。

また、強誘電体膜 1 0 の形成には、スパッタリング法、MOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法、MOD（Metal Organic Decomposition）法、レーザーアブレーション法、イオンビームスパッタ法などの他の方法も適用可能であり、これらの方法により形成された強誘電体膜に対して上述の回復工程を行うこととしてもよい。



さらに、上述の実施形態では、回復工程において、ウエハWの加熱とともに、紫外線の照射およびオゾンの供給の両方を行うようにしているが、紫外線の照射とオゾンの供給とは、いずれか一方のみが行われてもよい。また、上述の実施形態では、回復工程において、ウエハWの雰囲気酸素雰囲気としているが、主として強誘電体膜10に加わる応力による特性劣化が問題であって、強誘電体膜10の還元反応による特性劣化の回復がさほど重要でない場合には、ウエハWの雰囲気酸素雰囲気（酸化性ガス雰囲気）とすることは必ずしも必要ではない。

また、上記の実施形態においては、ウエハホルダ32に内蔵したヒータ45が発生した熱をウエハWに伝導させてウエハWの熱処理を行う構成について説明したが、たとえば、赤外線ランプなどの輻射熱によってウエハWを加熱する構成が採用されてもよい。

さらに、上述の実施形態では、強誘電体メモリを製造する場合について説明したが、この発明は、強誘電体キャパシタの特性を利用した装置、高誘電率材料（たとえば、BST（ $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ ）など）を用いたDRAM、圧電体（ $\text{ZrO}$ など）や焦電体を用いた各種センサなどの他の種類の半導体装置の製造にも適用することができる。

本発明の実施例について詳細に説明してきたが、これらは本発明の技術的内容を明らかにするために用いられた具体例に過ぎず、本発明はこれらの具体例に限定して解釈されるべきではなく、本発明の精神および範囲は添付の請求の範囲によってのみ限定される。

この出願は、1998年11月27日に日本国特許庁に提出された特願平10-337323号、および1998年12月25日に日本国特許庁に提出された特願平10-370807号に基づき、条約による優先権を主張しており、この出願の全開示はここに引用により組み込まれるものとする。

25

#### 産業上の利用可能性

以上のように、この発明は、強誘電体メモリに用いられる強誘電体膜に代表される無機化合物固体の形成に利用することができ、さらに、強誘電体メモリに代表される半導体装置の製造に適用することができる。

30

## 請 求 の 範 囲

1. 金属元素を含む有機化合物を焼成して、無機化合物固体を形成する方法であ  
って、  
金属元素を含む有機化合物材料に熱以外の手段を用いた有機物除去処理を施し  
5 て無機化合物材料とする有機物除去工程と、  
この有機物除去工程により得られる無機化合物材料を焼成して結晶化し、無機  
化合物固体を得る結晶化工程とを含む、無機化合物固体の形成方法。
2. 上記有機物除去工程は、上記有機化合物材料を減圧雰囲気中に置く減圧工程  
を含む、請求項 1 記載の無機化合物固体の形成方法。
- 10 3. 上記減圧工程よりも後に、上記結晶化工程を行う、請求項 2 記載の無機化合  
物固体の形成方法。
4. 上記減圧工程および上記結晶化工程は、減圧雰囲気中で上記有機化合物材料  
を焼成することにより、同時進行的に行われる、請求項 2 記載の無機化合物固  
体の形成方法。
- 15 5. 上記有機物除去工程は、上記有機化合物材料に、熱以外のエネルギーを与え  
る工程を含む、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の無機化合物固体の形成方  
法。
6. 上記熱以外のエネルギーを与える工程は、上記有機化合物材料に電磁波を供  
給する電磁波供給工程を含む、請求項 5 記載の無機化合物固体の形成方法。
- 20 7. 上記熱以外のエネルギーを与える工程は、上記有機化合物材料を活性化酸素  
粒子により処理する工程を含む、請求項 5 または 6 に記載の無機化合物固体の  
形成方法。
8. 上記無機化合物固体は、強誘電体である、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記  
載の無機化合物固体の形成方法。
- 25 9. 上記無機化合物固体は、複合酸化物である、請求項 1 ないし 8 のいずれかに  
記載の半導体装置の製造方法。
10. 半導体基板上に、上記請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の方法により無  
機化合物固体からなる機能性薄膜を形成する工程を含む、半導体装置の製造方  
法。

- 1 1. 上記機能性薄膜が形成された後の工程の影響による上記機能性薄膜の特性劣化を回復するための回復工程をさらに含み、  
この回復工程は、熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程と、熱エネルギーを上記機能性薄膜に与える熱処理工程とを含む、請求項 10 記載の半導体装置の製造方法。
- 5 1 2. 上記回復工程は、上記機能性薄膜が形成された半導体基板の表面に酸化性ガスを導入する酸素導入工程をさらに含む、請求項 11 記載の半導体装置の製造方法。
- 10 1 3. 上記熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程は、酸素活性化粒子雰囲気中に上記機能性薄膜が形成された半導体基板を置く酸素活性化粒子処理工程を含む、請求項 11 または 12 に記載の半導体装置の製造方法。
- 1 4. 上記熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程は、上記機能性薄膜に電磁波を供給する電磁波供給工程を含む、請求項 11 ないし 13 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
- 15 1 5. 上記回復工程よりも前に、上記半導体基板上に配線を形成するための配線形成工程を含む、請求項 11 ないし 14 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
- 20 1 6. 上記熱処理工程は、上記半導体基板の温度が、上記配線が劣化しないように定められた所定温度を超えないように行われる、請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。
- 1 7. 上記回復工程よりも前に、上記半導体基板に機能素子を形成するための素子形成工程を含む、請求項 11 ないし 16 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
- 25 1 8. 上記熱処理工程は、上記半導体基板の温度が、上記機能素子が劣化しないように定められた所定温度を超えないように行われる、請求項 17 記載の半導体装置の製造方法。
- 1 9. 上記機能性薄膜を形成する工程よりも前に、上記半導体基板に機能素子を形成するための素子形成工程を含む、請求項 10 ないし 18 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

20. 上記結晶化工程は、上記機能素子の特性を劣化させることのないように定められた所定温度以下の温度で行われる、請求項19記載の半導体装置の製造方法。
21. 上記結晶化工程は、上記機能性薄膜とこの機能性薄膜に隣接する固体との間で材料の相互拡散が生じる温度よりも低い所定の温度で行われる、請求項10ないし20のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
22. 上記機能性薄膜は、強誘電体薄膜であり、  
上記半導体装置は、上記強誘電体薄膜を電荷保持膜として用いた強誘電体記憶装置である、請求項10ないし21のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
23. 半導体基板上に機能性薄膜を形成する工程と、  
この機能性薄膜が形成された後の工程の影響による上記機能性薄膜の特性劣化を回復するための回復工程とを含み、  
上記回復工程は、熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程と、熱エネルギーを上記機能性薄膜に与える熱処理工程とを含む、半導体装置の製造方法。
24. 上記機能性薄膜は、複合酸化物薄膜である、請求項23記載の半導体装置の製造方法。
25. 上記回復工程は、上記機能性薄膜が形成された半導体基板の表面に酸化性ガスを導入する酸素導入工程をさらに含む、請求項23または24記載の半導体装置の製造方法。
26. 上記熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程は、酸素活性化粒子雰囲気中に上記機能性薄膜が形成された半導体基板を置く酸素活性化粒子処理工程を含む、請求項23ないし25のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
27. 上記熱以外のエネルギーを上記機能性薄膜に与える処理工程は、上記機能性薄膜に電磁波を供給する電磁波供給工程を含む、請求項23ないし26のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。
28. 上記回復工程よりも前に、上記半導体基板上に配線を形成するための配線形成工程を含む、請求項23ないし27のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

方法。

29. 上記熱処理工程は、上記半導体基板の温度が、上記配線が劣化しないように定められた所定温度を超えないように行われる、請求項28記載の半導体装置の製造方法。

5 30. 上記回復工程よりも前に、上記半導体基板に機能素子を形成するための素子形成工程を含む、請求項23ないし29のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

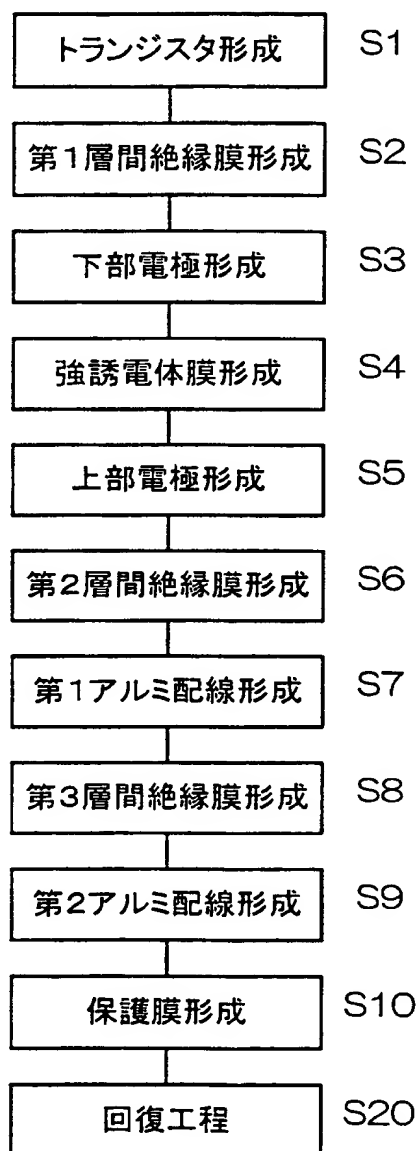
31. 上記熱処理工程は、上記半導体基板の温度が、上記機能素子が劣化しないように定められた所定温度を超えないように行われる、請求項30記載の半導体装置の製造方法。  
10

32. 上記機能性薄膜は、強誘電体膜である、請求項23ないし31のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

33. 上記半導体装置は、上記強誘電体膜を電荷保持膜として用いた強誘電体記憶装置である、請求項32記載の半導体装置の製造方法。



1 / 14

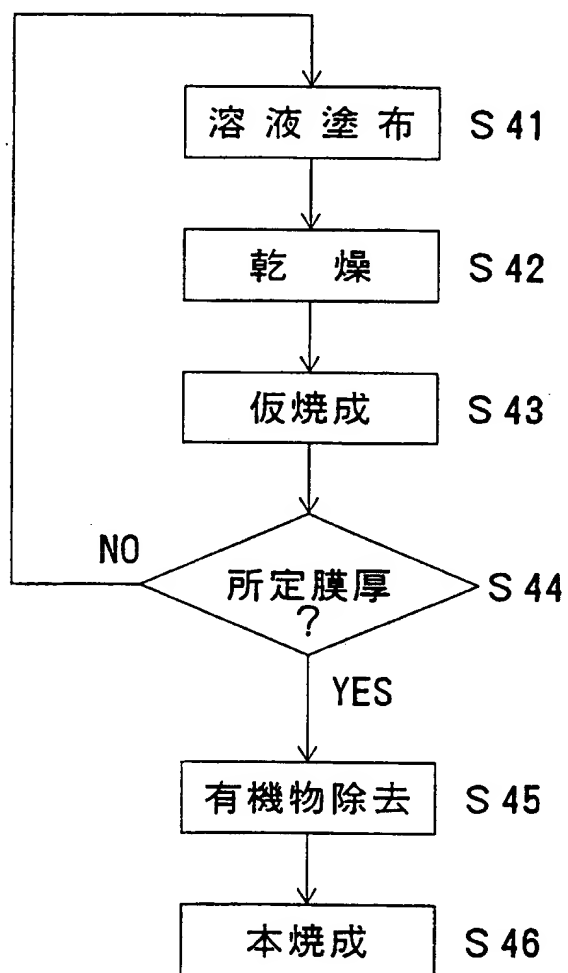
☒ 1





2/14

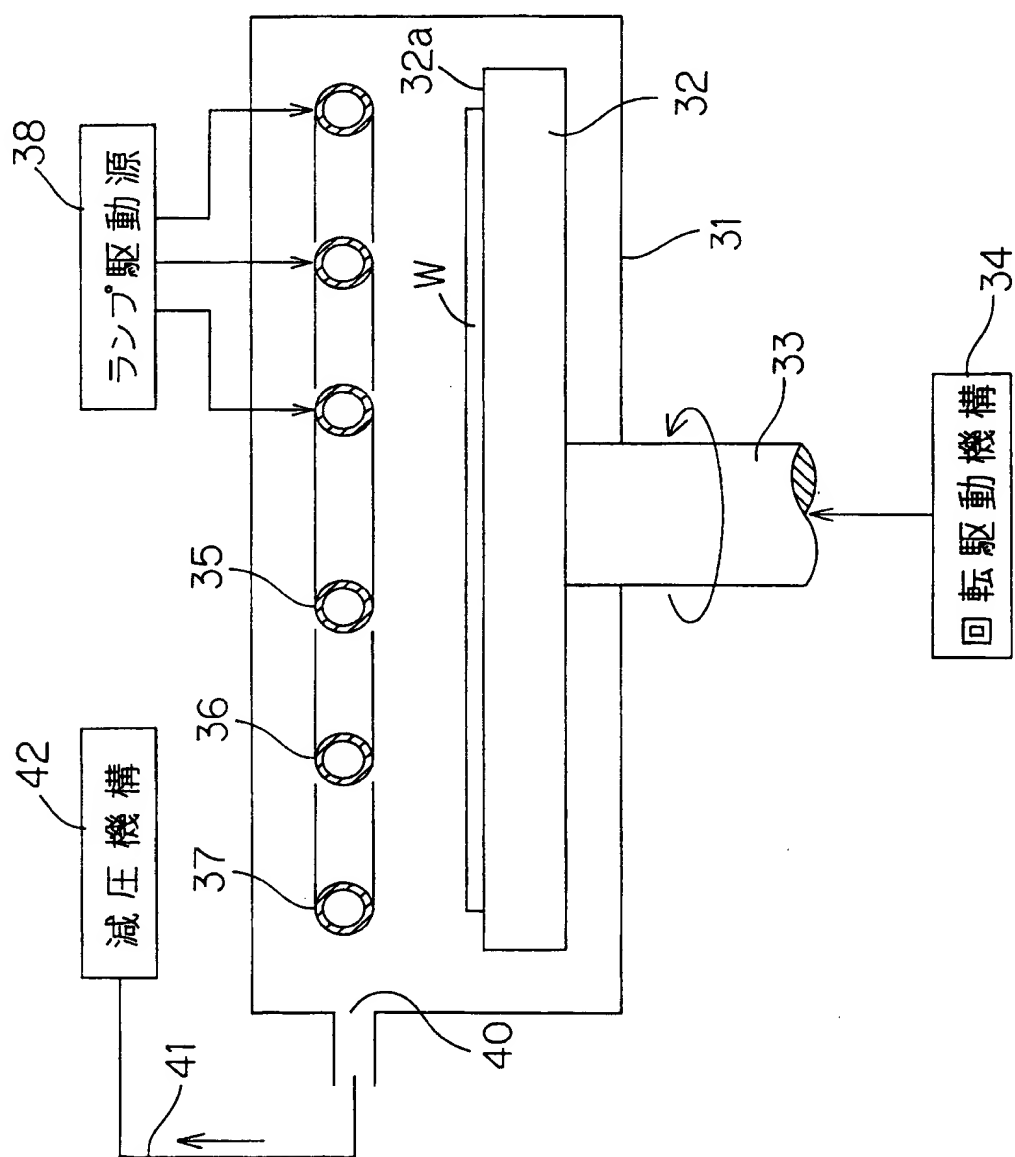
☒ 2





3/14

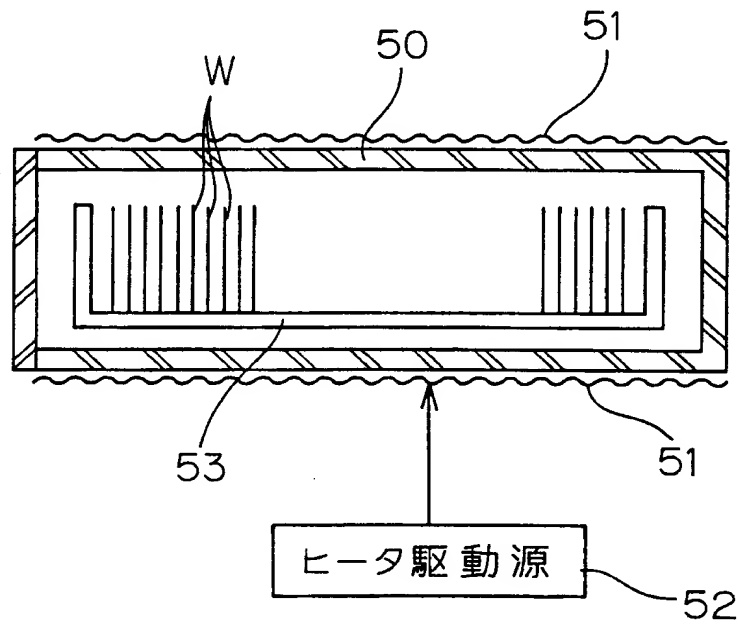
図 3





4/14

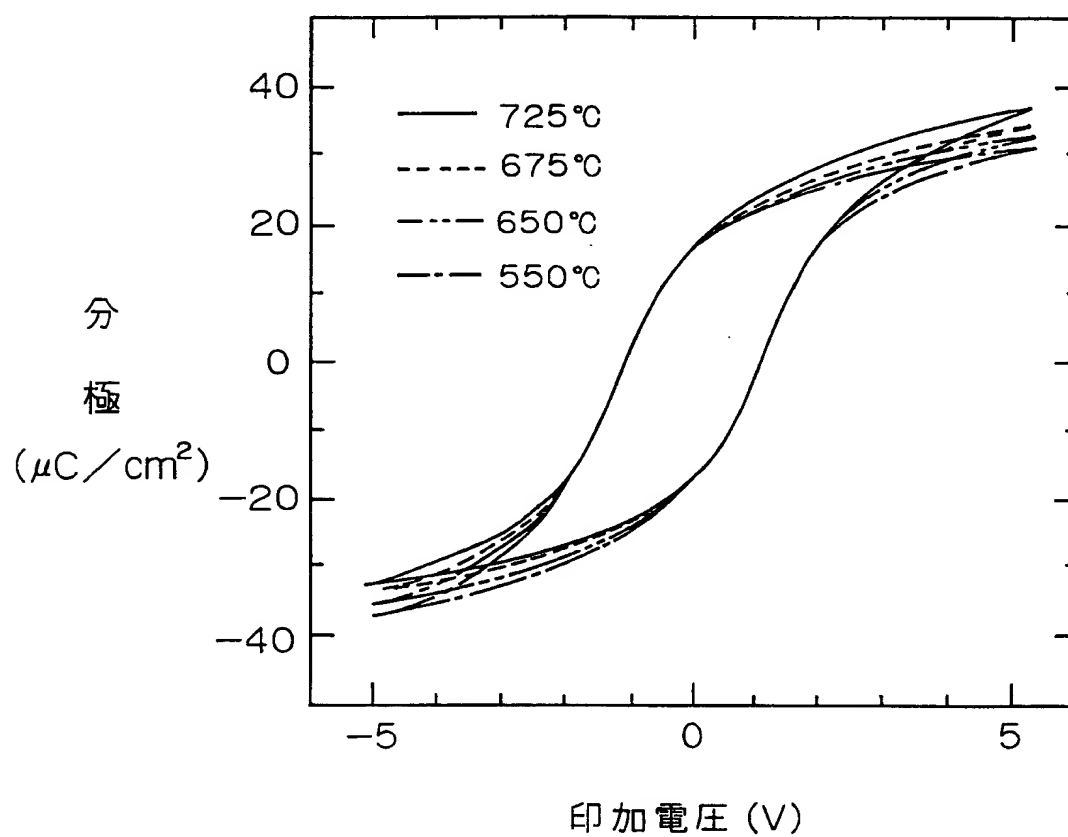
☒ 4





5/14

☒ 5

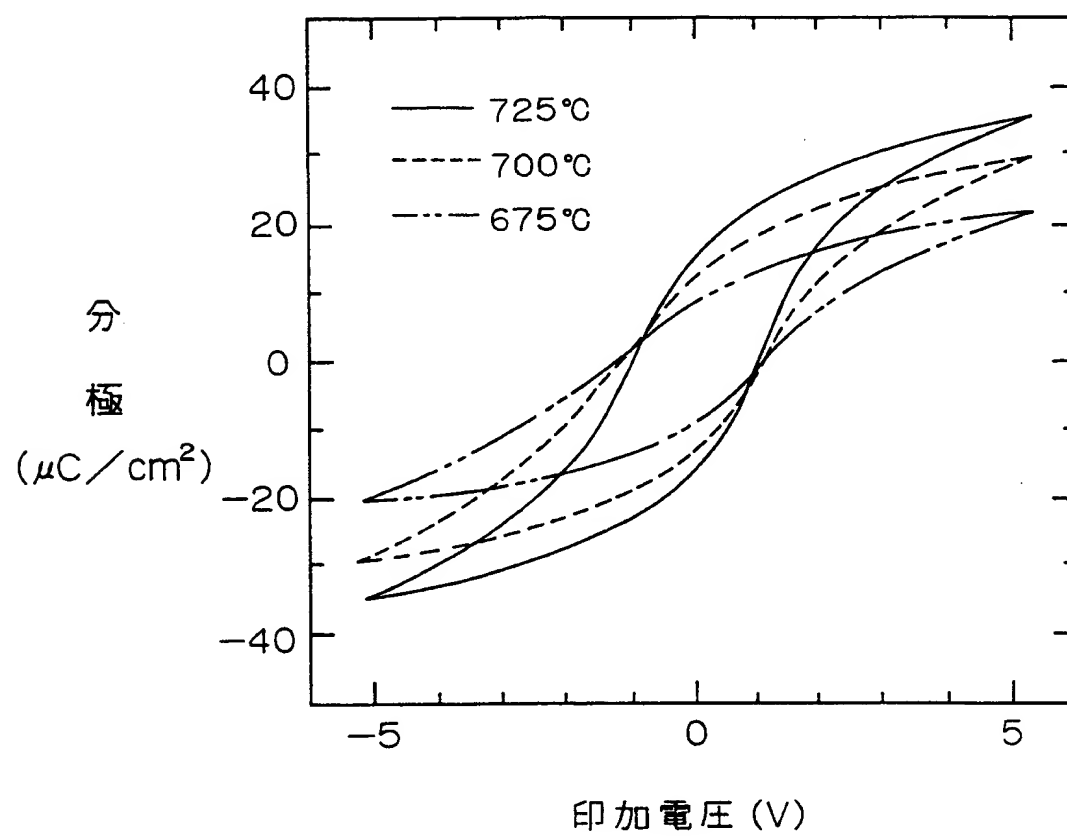






6/14

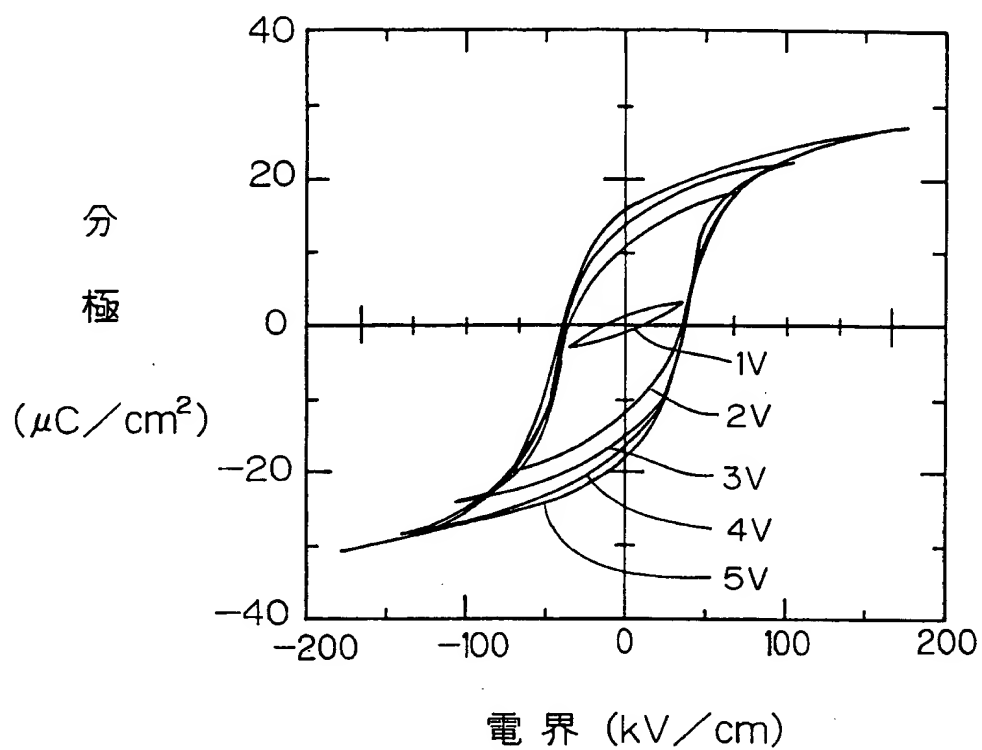
☒ 6



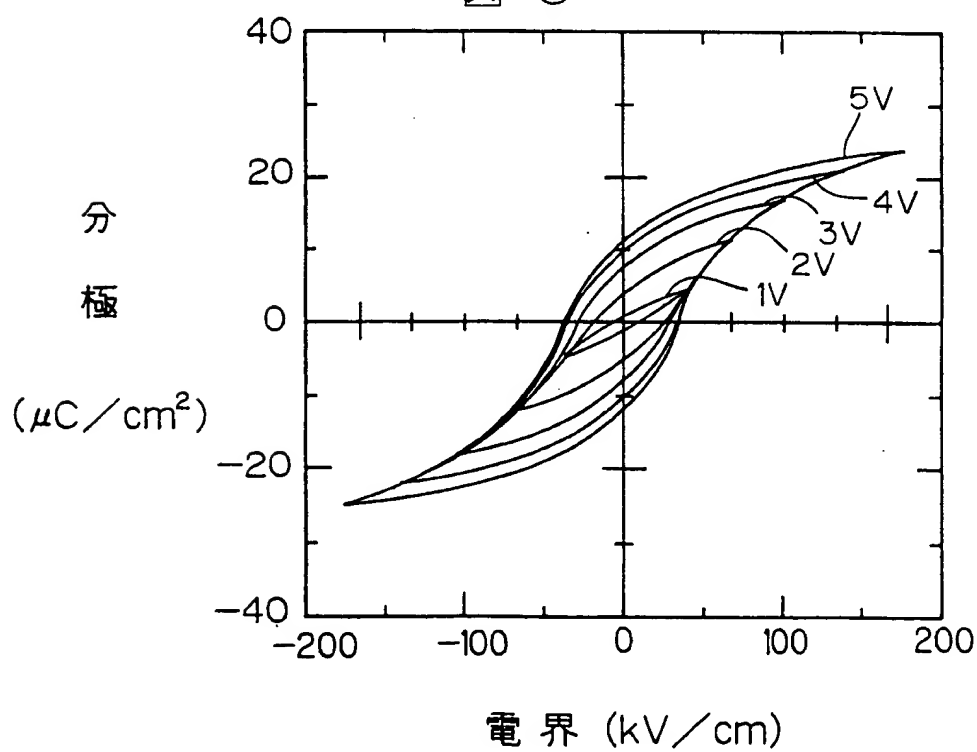


7/14

☒ 7



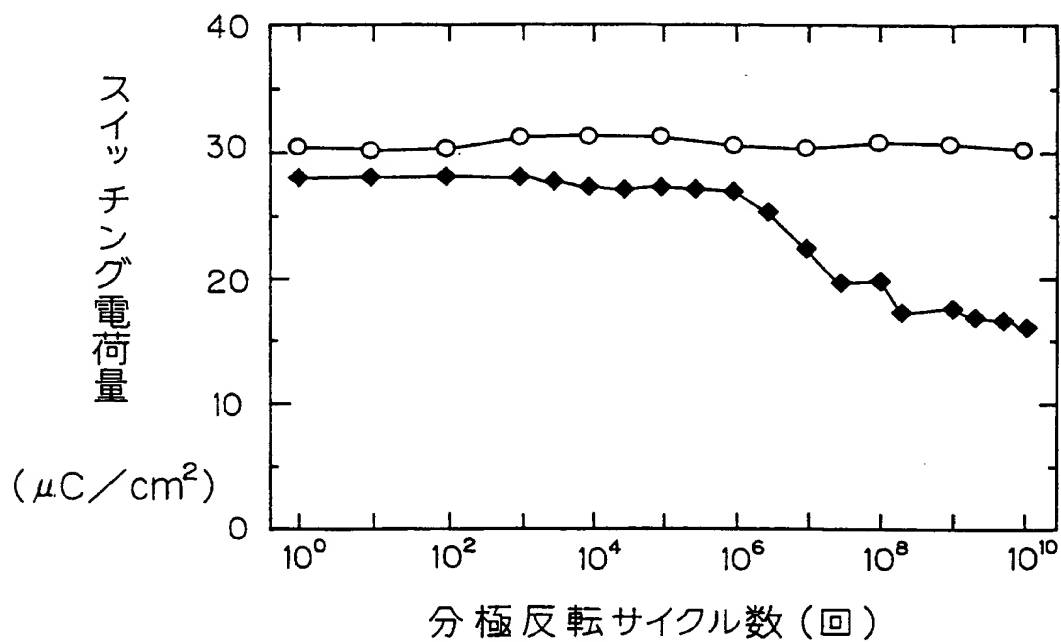
☒ 8



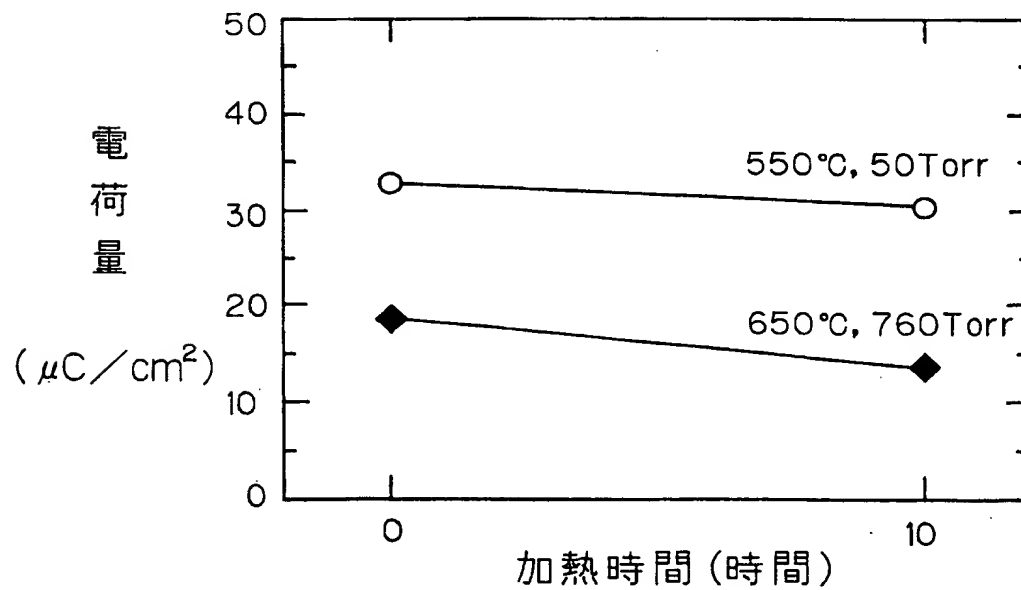


8/14

☒ 9



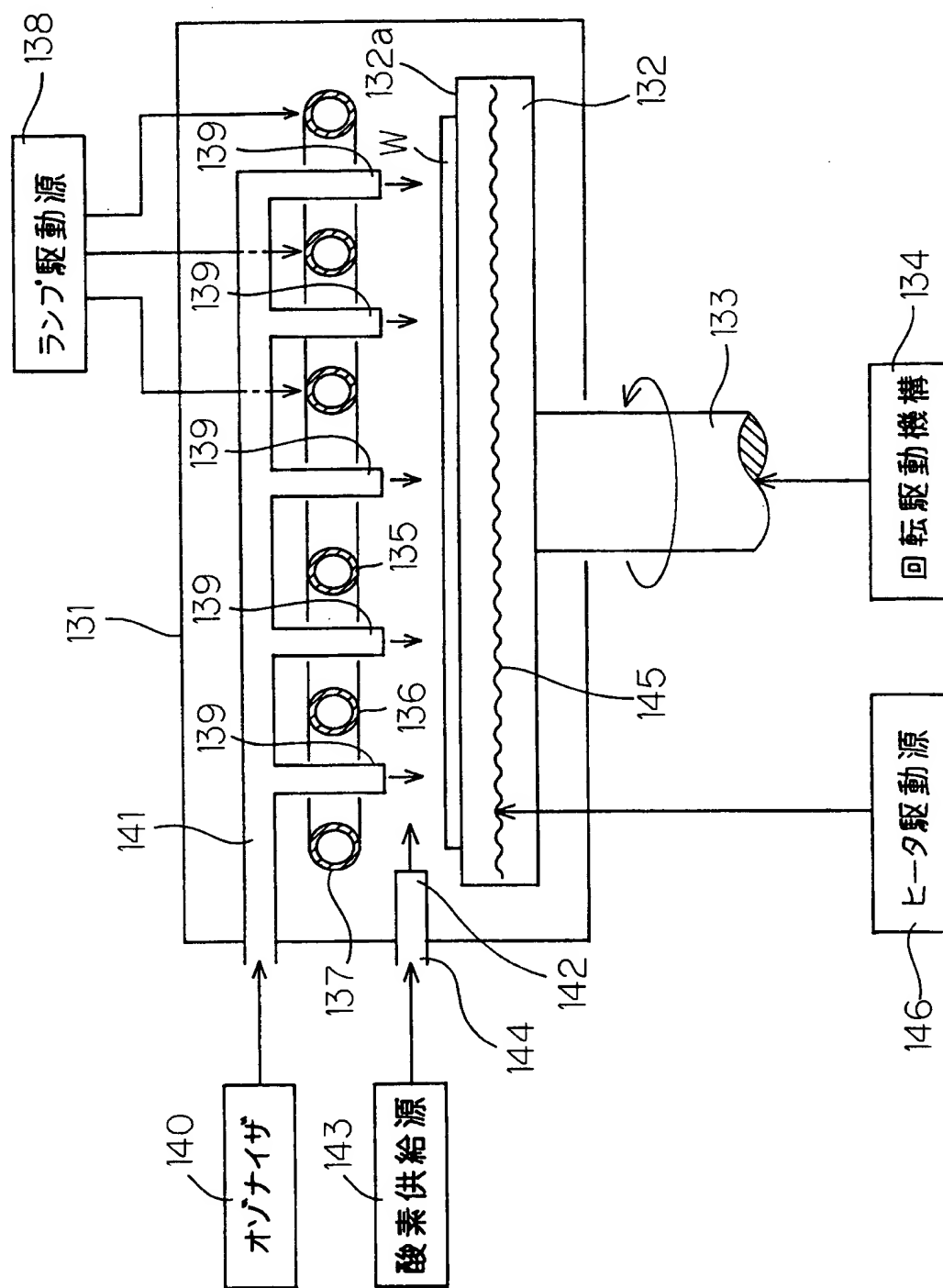
☒ 10





9/14

図 11

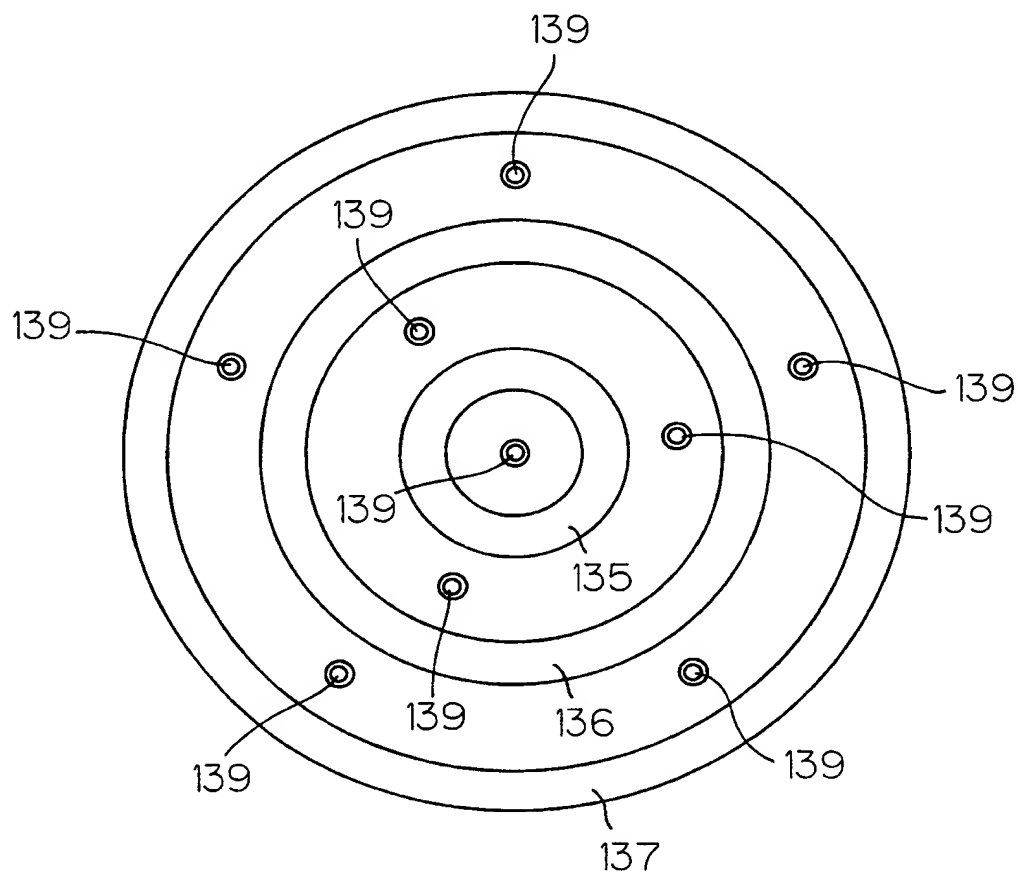






10/14

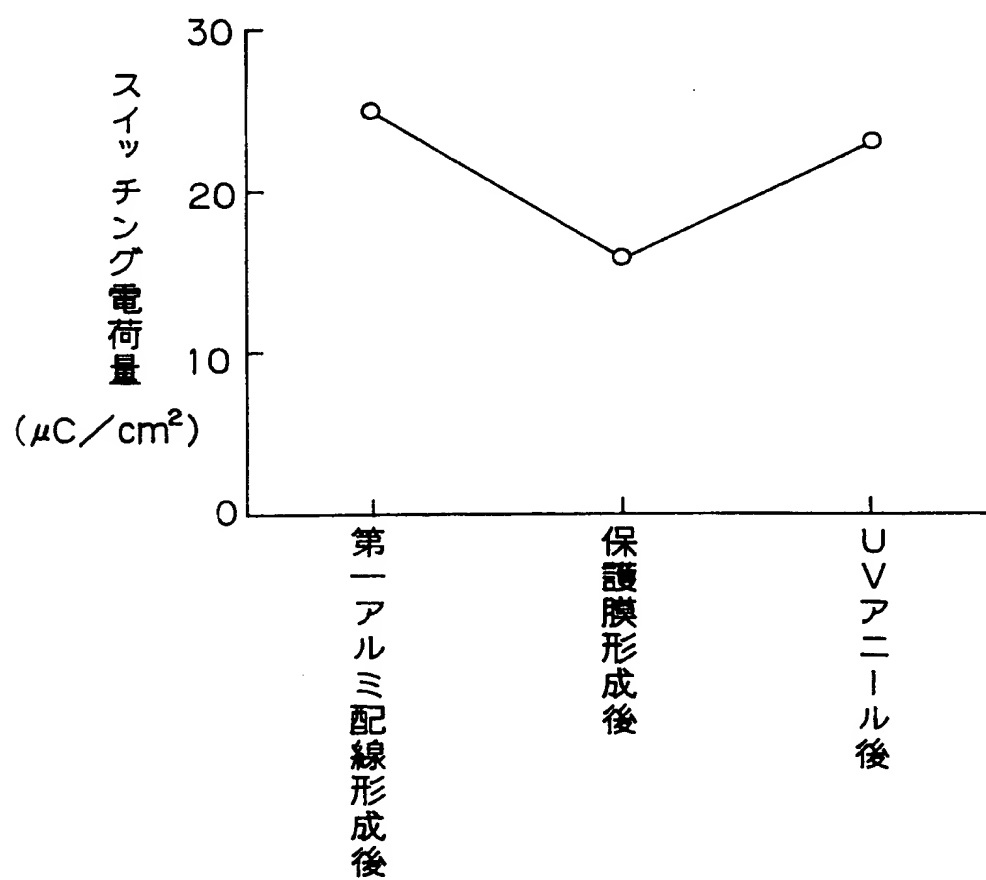
☒ 12





11 / 14

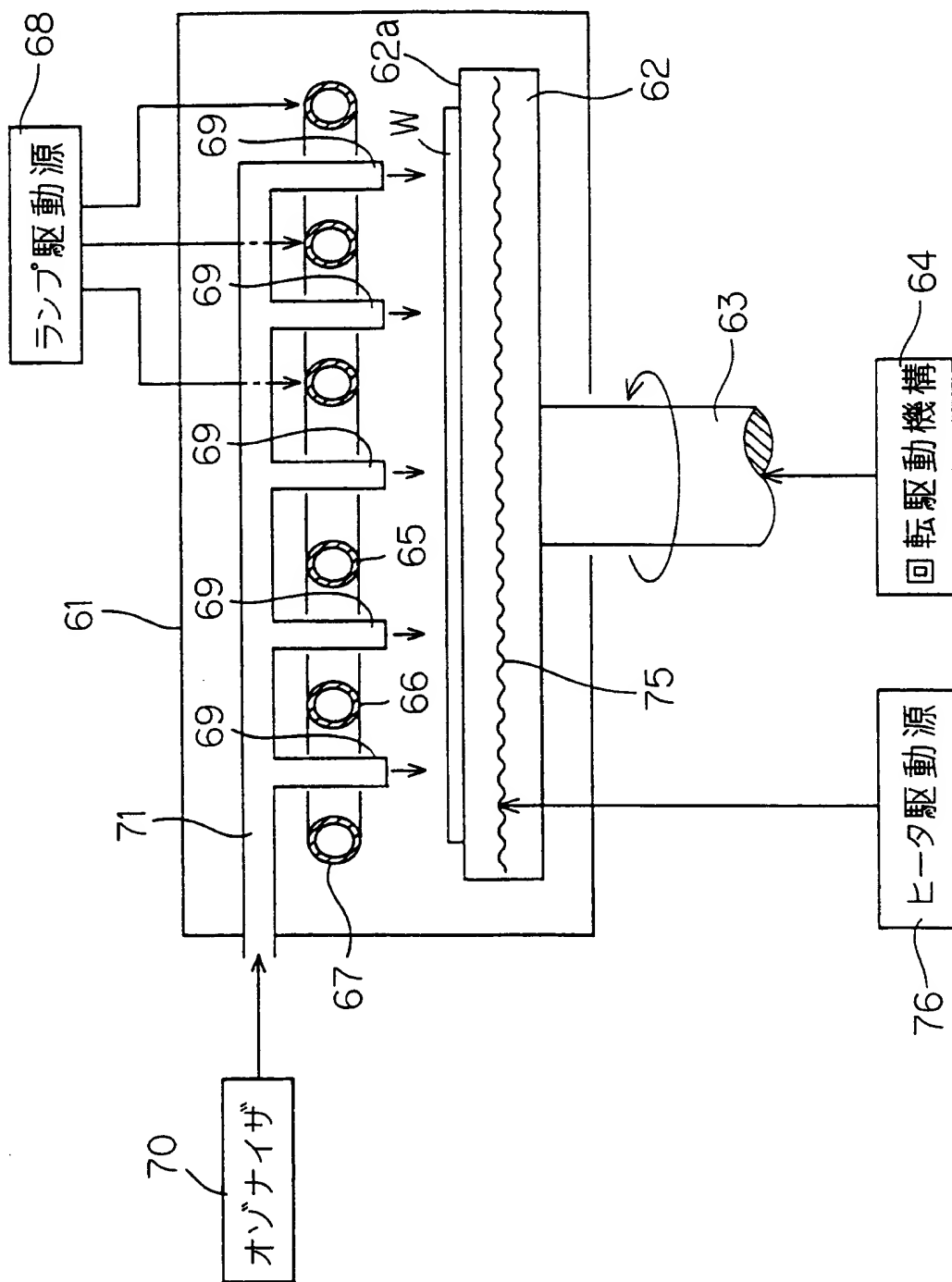
☒ 13





12 / 14

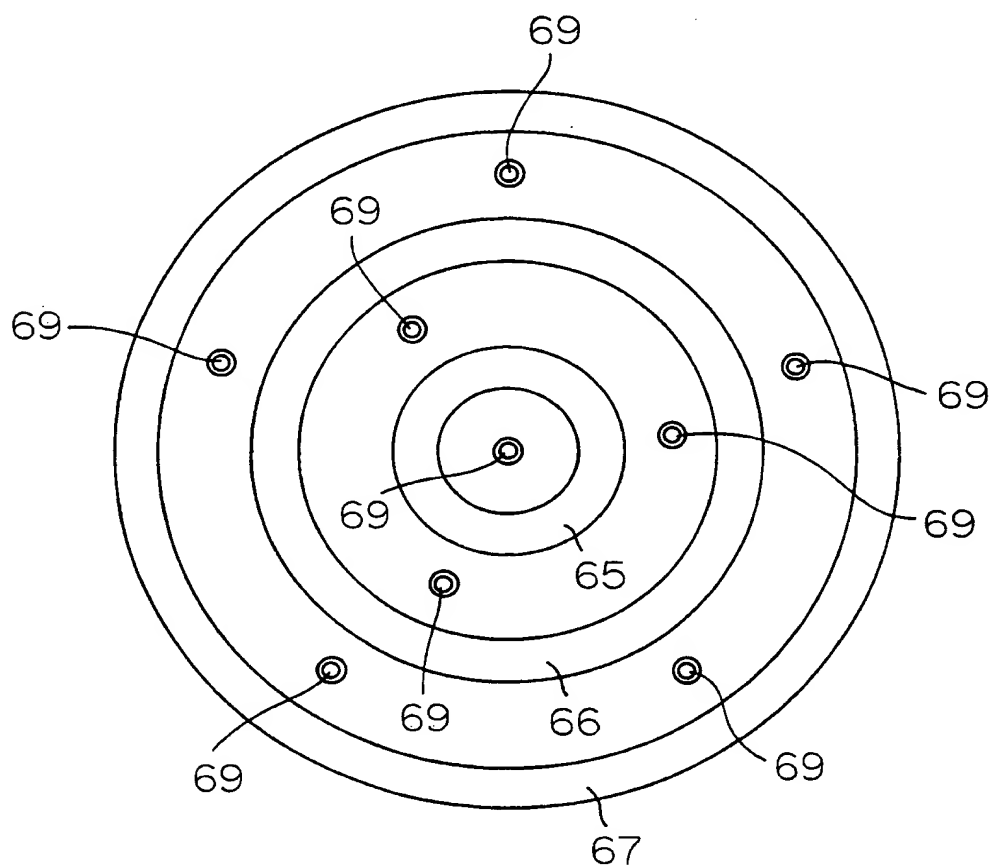
図 14





13/14

☒ 15

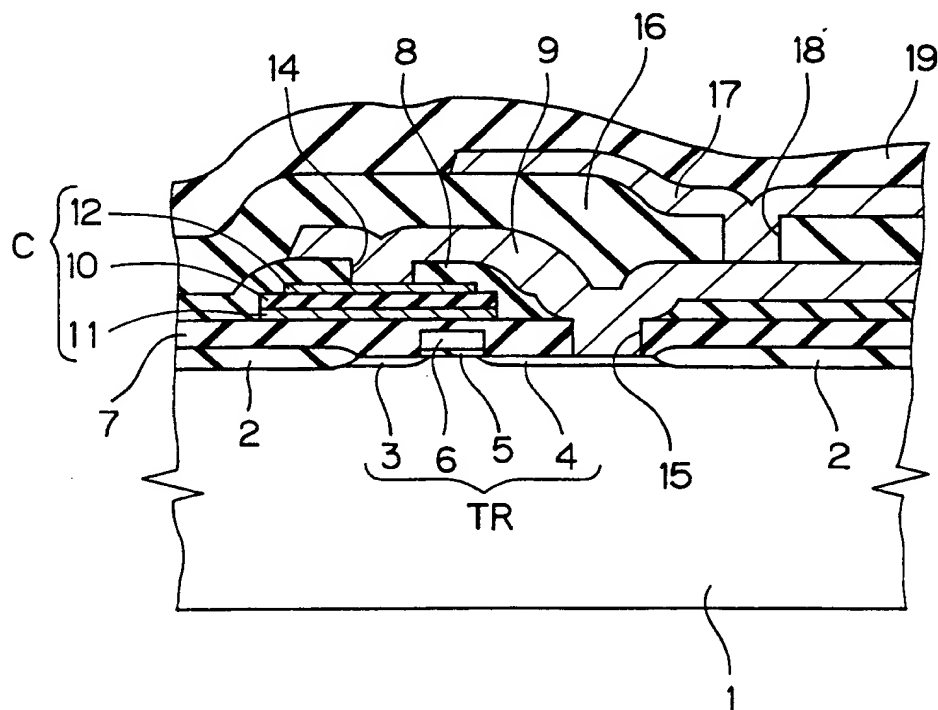






14/14

☒ 16





4

7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06524

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G1/00, C23C18/14, H01L21/316, H01L27/10.  
C01B13/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-242404, A (Fujitsu Limited), 11 September, 1998 (11.09.98), Claims; Par. Nos. [0019] to [0031] (Family: none)	1-22
PX	JP, 11-007849, A (Fiji Kagaku K.K.), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims; Par. No. [0047]; example (Family: none)	1, 5-7, 9
X	US, 5156884, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 20 October, 1992 (20.10.92), Claims; column 4, line 45 to column 5, line 68; examples & JP, 01-111880, A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 28 April, 1989 (28.04.89), Claims; page 4, upper right column, line 6 to page 5, upper left column, line 13; example	1-9
X	JP, 02-217337, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 30 August, 1990 (30.08.90), Claims; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 14; examples (Family: none)	1-4, 8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 February, 2000 (18.02.00)

Date of mailing of the international search report  
29 February, 2000 (29.02.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-064839, A (Sony Corporation), 06 March, 1998 (06.03.98), Claims; Par. Nos. [0001] to [0003], [0020] to [0038] (Family: none)	23-33
A	JP, 10-279648, A (Ulvac Japan Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; Par. Nos. [0062] to [0069] (Family: none)	1-33
A	JP, 9-153597, A (Sharp Corporation), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; examples, & US, 5851841, A & EP, 766292, A	1-33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>7</sup> C01G1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C01G1/00, C23C18/14, H01L21/316, H01L27/10.  
C01B13/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-242404, A(富士通株式会社) 11. 9月. 1998(11. 09. 98) 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0031】 (ファミリーなし)	1-22
P X	JP, 11-007849, A(富士化学株式会社) 12. 1月. 1999(12. 01. 99) 特許請求の範囲, 【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 5-7, 9
X	US5156884, A(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.,) 20. 10月. 1992(20. 10. 92), 特許請求の範囲, 第4欄第45行-第5欄68行, 実施例 & JP, 01-111880, A(東京応化工業株式会社) 28. 4月. 1989(28. 04. 89) 特許請求の範囲, 第4頁右上欄第6行-第5頁左上欄第13行, 実施例	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 00

国際調査報告の発送日

29.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

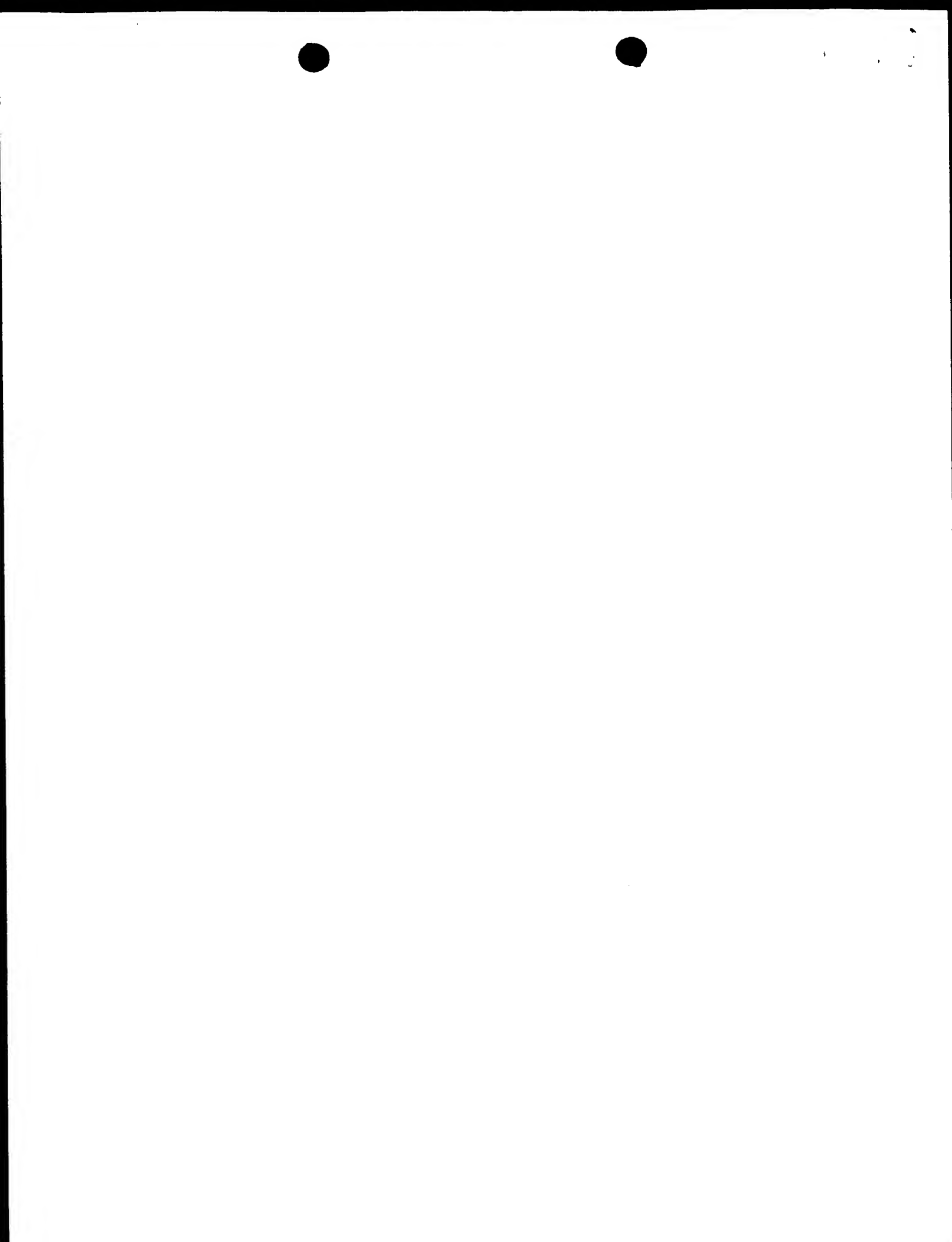
特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

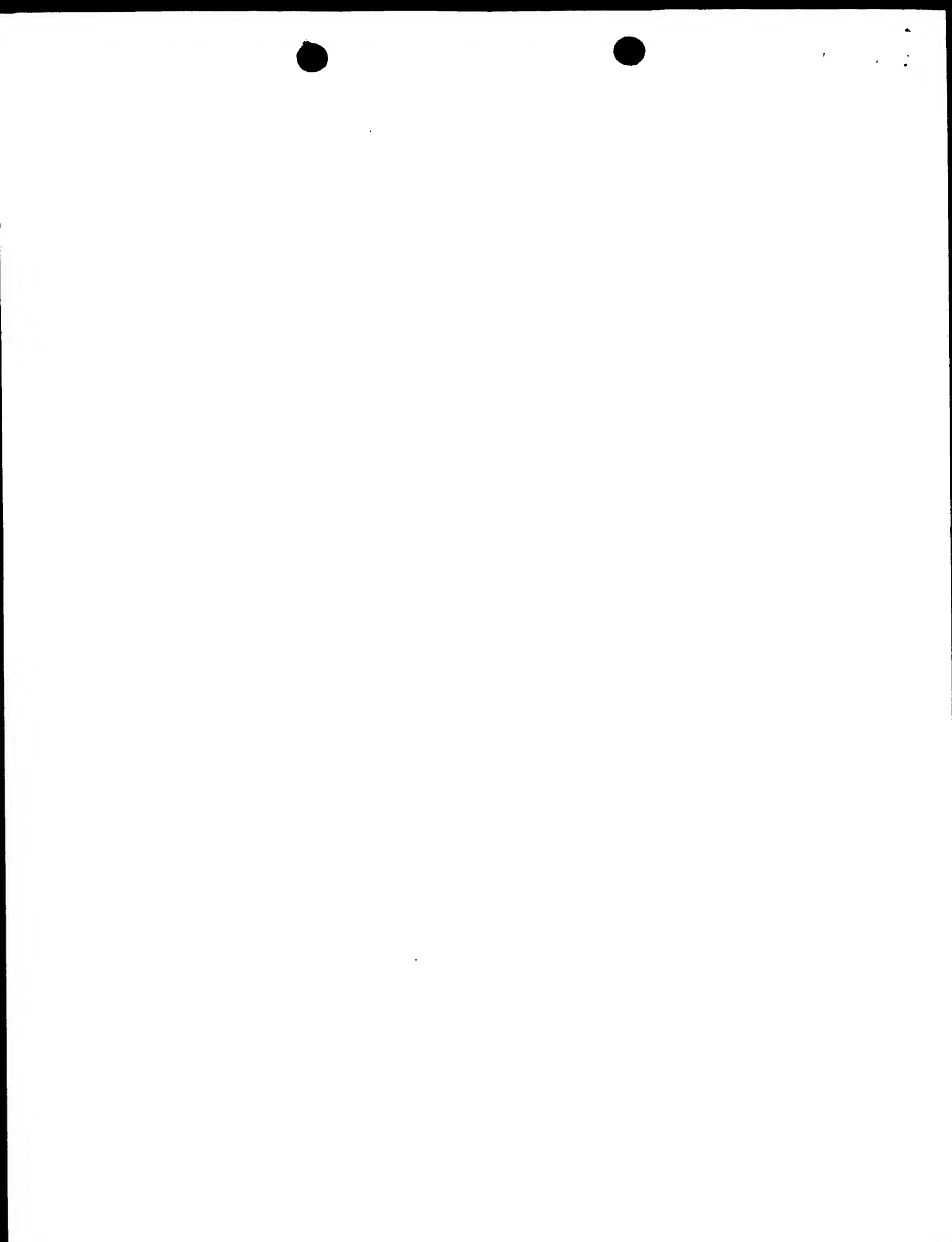
4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 02-217337, A(日本板硝子株式会社) 30. 8月. 1990(30. 08. 90)特許 請求の範囲, 第2頁右上欄第18行-同頁左下欄第14行, 実施例 (ファミ リーなし)	1-4, 8, 9
X	JP, 10-064839, A(ソニー株式会社) 06. 3月. 1998(06. 03. 98)特許請求 の範囲, 【0001】 - 【0003】 , 【0020】 - 【0038】 (ファミリーなし)	23-33
A	JP, 10-279648, A(日本真空技術株式会社) 20. 10月. 1998(20. 10. 98) 特許請求の範囲, 【0062】 - 【0069】 (ファミリーなし)	1-33
A	JP, 9-153597, A(シャープ株式会社) 10. 6月. 1997(10. 06. 97)特許請 求の範囲, 実施例&US5851841, A&EP766292, A	1-33





V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第13条（PCT規則66.2(a)(ii)に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	11-22	有
	請求の範囲	1-6, 8-10, 22-33	無
進歩性 (IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-33	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-33	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

請求項1-22について（新規性、進歩性なし）

国際調査報告で引用された文献1：JP, 10-242404, A（富士通株式会社）には、強誘電体膜の製造方法として(a)(b)(c)工程を有するものが記載されている（国際調査報告で引用された文献1 特許請求の範囲、【0002】，【0022】 - 【0025】参照）。

(a). 薄膜形成材料を基板上に塗布する工程

(b). (a)工程の薄膜形成材料を塗布した基板を減圧処理する工程

(c). (b)工程で処理した基板を加熱処理し薄膜材料を結晶化させる工程

さらに強誘電体としてPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>やSrBiTaO等の複合酸化物である旨、該薄膜の形成方法はFRAM装置の製造に用いられる旨記載されている。

半導体装置において、形成された機能性膜に機能回復措置を行うことは周知である（必要であればJP, 10-064839, A等参照）

請求項1-9について（新規性、進歩性なし）

国際調査報告で引用された文献3：JP, 01-111880, A（東京応化工業株式会社）には、複合酸化物薄膜の製造方法として、(a1)(a2)(a3)工程を有するものが記載されている（国際調査報告で引用された文献3 第4頁右上欄第18行 - 第5頁左上欄第13行）。

(a1) 基板上に金属酸化物形成用塗布液を塗布する工程

(a2) (a1)工程の金属酸化物形成用塗布液を塗布した基板を減圧下、紫外線を照射する工程

(a3) (a2)工程の処理を施した基板を300-500℃で加熱焼成する工程

さらに用途として半導体素子の絶縁膜等が記載されている（国際調査報告で引用された文献3 第1頁左欄第19行）。



補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

請求項 1-4, 8, 9 について (新規性, 進歩性なし)

国際調査報告で引用された文献 4: J P, 02-217337, A (日本板硝子株式会社) には、金属化合物薄膜の製造方法として、金属形成用塗布液を塗布した基板を真空焼成炉内に保持し減圧した後、減圧操作を継続しつつ焼成する旨記載されている (国際調査報告で引用された文献 4 第 2 頁右上欄第 18 行-左下欄)。

請求項 23-33 について (新規性, 進歩性なし)

国際調査報告で引用された文献 5: J P, 10-064839, A (ソニー株式会社) には、半導体装置の製造方法において、シリコンウェーハ (本願発明の半導体基板に相当) 上に形成された P Z T、P L Z T 等の機能性薄膜をイオンビーム、酸素、オゾン、紫外線等で処理した後、加熱処理する旨、さらに該機能性薄膜は電極上に形成される旨記載されている (国際調査報告で引用された文献 5 特許請求の範囲、【0001】-【0003】 【0019】-【0038】 , 図 3 等参照)。

